ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 AVRIL 1954.

PRÉSIDENCE DE M. Louis FAGE.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Lyon, le 10 avril, de M. **Auguste Lumière**, Correspondant pour la Section de médecine et chirurgie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera présentée en l'une des prochaines séances par M. **Léon Binet**.

M. le **Ministre de l'Éducation Nationale** adresse ampliation des décrets en date du 29 mars 1954, portant approbation des élections que l'Académie a faites de Sir **Alexander Fleming**, pour occuper, dans la Section des Associés étrangers, la place vacante par le décès de M. *Maurice Lugeon*, et de M. **Léopold Escande**, pour occuper, dans la Section des Membres non résidants, la place vacante par le décès de M. *Eugène Bataillon*.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 21 avril au lieu du lundi 19.

M. **Carl Størmer** adresse en hommage à l'Académie un fascicule intitulé : *Results of the Observations and photographic measurements of aurora in southern Norway and from ships in the Atlantic during the polar year* 1932-1933.

De la part de l'auteur, M. **Charles Jacob** offre l'Ouvrage : Joseph Grelier. *Aux sources de l'Orénoque*, dont il a écrit la *Préface*. On y trouvera le récit captivant d'explorations franco-vénézuéliennes dans le haut bassin de ce fleuve sud-américain en amont de la Esmeralda.

DÉSIGNATIONS.

MM. **Paul Montel**, **Arnaud Denjoy**, **Gaston Julia**, **Jean Chazy**, **Joseph Pérès**, **René Garnier**, **Jean Leray** sont désignés pour représenter l'Académie au **Congrès international des Mathématiciens**, qui aura lieu à Amsterdam, du 2 au 9 septembre 1954.

La **Section de Chimie**, MM. **Albert Portevin** et **Louis Hackspill** sont désignés pour représenter l'Académie à la séance solennelle du **Congrès de l'Aluminium** organisé pour commémorer le Centième anniversaire de sa fabrication industrielle par **Henri Sainte-Claire-Deville**, qui aura lieu à la Sorbonne, le 16 juin 1954.

CORRESPONDANCE.

MM. **André Demay**, **Jean Orcel**, **Jean Piveteau**, **Pierre Pruvost**, **Jean Wyart**, prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Minéralogie, par le décès de M. *Emmanuel de Margerie*.

M. **André Couder** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section d'Astronomie, par le décès de M. *Ernest Esclangon*.

La « **Rutgers University** », à New Brunswick, New Jersey, annonce la création d'un **Institut de Microbiologie**, qui sera dirigé par M. **Selman A. Waksman**.

Le Directeur des **Expéditions polaires françaises** adresse l'ensemble des Publications parues à ce jour, sur les résultats de ces Expéditions au Groenland et en Terre Adélie.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Étude géologique de l'Atlas tunisien oriental*, par Gilbert Castany. Texte et planches.

2° William Henri Schopfer. *Plants and Vitamins*. Traduction de Norbert L. Noecker. Préface de William J. Robbins.

3° Instituto de Oleos (Rio de Janeiro). *Ensinar-Pesquisar Documentar-Cooperar. Dificuldades e facilidades de I. O. em* 1952, relatorio de Joaquim Bertino de Moraes Carvalho.

4° *Au sujet de l'Orthopôle*, par Victor Thébault.

5° Académie des Sciences de Lettonie. *Troudy Instituta eksperimentalinoi meditcini*. I.

6° id. Institut energetiki i elektrotekniki. *Voprosi energetiki*. I.

7° id. *Zootechnikas un zoohigienas Instituta Raksti*. I à III.

8° id. *Augsne un Raza. Augsnes zinibu un zemkopibas Instituta zinatniski petniecisko rakstu krajums*. I, II.

Il signale également des feuillets polycopiés : Comité National de Géographie. *Assemblée générale du 20 mars* 1954.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les petits éléments d'un ensemble remarquable d'entiers algébriques*. Note de MM. **Jacques Dufresnoy** et **Charles Pisot**, présentée par M. Paul Montel.

Nous poursuivrons ici l'étude [1] des entiers algébriques $\theta > 1$ dont les conjugués autres que θ sont, en module, strictement inférieurs à 1. Nous désignerons par $P(z) \equiv \varepsilon z^s + \ldots + p_0$, où $p_0 > 0$, $\varepsilon = \pm 1$, le polynome irréductible dont θ est zéro et nous poserons $Q(z) \equiv \varepsilon z^s P(1/z)$. On a donc $Q(0) = 1$. Considérons le développement

$$\frac{P(z)}{Q(z)} = u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n + \ldots;$$

il converge pour $|z| < 1/\theta$ et ses coefficients u_n sont des entiers rationnels.

Soit $D(z) \equiv D(u_0, u_1, \ldots, u_n; z)$ un polynome de degré $n+1$ tel que, si l'on pose $E(z) \equiv -z^{n+1} D(1/z)$, le développement de la fraction rationnelle $D(z)/E(z)$ commence par $u_0 + u_1 z + \ldots + u_n z^n$.

Lemme 1. — *Si* $D(z)$ *a deux zéros au moins dans la région* $|z| > 1$, *alors* $P(z)$ *est de degré* $n-1$ *au plus*.

En effet, $D(z)$ a $n-1$ zéros au plus dans $|z| < 1$. Le théorème de Rouché, appliqué à $\lambda QD - PE$ où λ est une constante de module supérieur à 1, montre, quand on fait tendre λ vers 1, que $QD - PE$, ou bien à n zéros au plus dans $|z| < 1$, ou bien est identiquement nul. Or $QD - PE$ est divisible par z^{n+1}; donc $QD - PE \equiv 0$ et P divise D; le quotient D/P, étant réciproque, est au moins du second degré, d'où la propriété énoncée.

---

[1] *Ann. Éc. Norm. Sup.*, Paris, 70, 1953, p. 105-133.

LEMME 2. — *Soit* $\hat{P}/\hat{Q}$ *la fraction rationnelle associée à un nombre* $\hat{\theta}$. *Si* $P\hat{Q} - Q\hat{P}$ *est divisible par* z^r *et si l'un des polynomes* P *ou* $\hat{P}$ *est de degré inférieur à* r, *on a* $P \equiv \hat{P}$.

C'est une conséquence du théorème de Rouché.

Ces propriétés permettent de dépasser nos résultats antérieurs dans la détermination des petits nombres θ. Nous avons déjà montré que $u_0 = u_1 = u_2 = 1$ entraîne $P(z) \equiv 1 - z^2 \pm z^{s-2}(1 + z - z^2)$. L'ensemble S_1 des nombres θ correspondants a pour seul point d'accumulation $\theta_\infty = (1 + \sqrt{5})/2$.

Nous considérerons les nombres θ particuliers θ_k et $\theta_k^\star$ [zéros des polynomes P_k et $P_k^\star$ définis par les formules suivantes (²) :

$$(1 - z)P_{2n} \equiv 1 - z^{2n}(1 + z - z^2); \qquad (1 - z^2)P_{2n+1} \equiv 1 - z^{2n+1}(1 + z - z^2);$$
$$(1 + z)P_{2n}^\star \equiv 1 + z^{2n}(1 + z - z^2); \qquad P_{2n+1}^\star \equiv 1 + z^{2n+1}(1 + z - z^2).$$

On a $\ldots < \theta_k < \theta_{k+1} < \ldots < \theta_\infty < \ldots < \theta_{k+1}^\star < \theta_k^\star < \ldots$. Nous considérerons aussi $\theta^{\star\star}$ zéro du polynome

$$P^{\star\star} \equiv 1 - z + z^2 - z^3 + z^3(1 - z + 2z^2 - z^3);$$

on a $\theta_4 < \theta^{\star\star} < \theta_5$. Introduisons enfin le polynome G_{2n} défini par

$$(1 + z)G_{2n} \equiv (n + 1)P_{2n+1} + (n + 2)zP_{2n-1}.$$

Nous utiliserons des polynomes $D(z)$ faisant intervenir les coefficients du développement

$$\frac{1}{1 - z - z^2} = v_0 + v_1 z + v_2 z^2 + \ldots + v_n z^n + \ldots.$$

Ce sont les polynomes suivants :

$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n}, \quad v_{2n+1} - d_{2n+1}; z) \equiv G_{2n+2} + d_{2n+1} z G_{2n};$$
$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n-1}, \quad v_{2n} - d_{2n}; \quad z) \equiv P_{2n+1} + d_{2n} \quad z P_{2n-1};$$
$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n-1}, v_{2n} - 1, v_{2n+1} - d_{2n+1}; z) \equiv (1 + z)P_{2n} + (d_{2n+1} - 2)zG_{2n};$$
$$D(v_0, v_1, v_2, v_3, v_4 - 1, v_5 - 1, v_6 - d_6; z) \equiv (1 + z)P^{\star\star} + (d_6 - 2)zP_4.$$

Supposons alors que l'on ait $u_p = v_p$ pour $p < k$, $u_k = v_k - d_k$ avec $d_k \neq 0$ et posons $u_{k+1} = v_{k+1} - d_{k+1}$.

L'application du lemme de Schwarz à la fonction

$$\frac{P}{Q}\,\frac{1 - \theta z}{\theta - z} = \delta_0 + \delta_1 z + \ldots + \delta_n z^n + \ldots \qquad \text{donne} \quad |\delta_k| \leqq 1 - |\delta_0|^2.$$

On en déduit que $\theta < \theta_\infty$ entraîne $d_k > 0$.

Pour $d_k \geqq 2$, le polynome $D(v_0, v_1, \ldots, v_{k-1}, v_k - d_k; z)$ présente au moins deux zéros réels de modules supérieurs à 1. En vertu du lemme 1, P est de

(²) M. C. L. SIEGEL, *Duke Math. J.*, 11, 1944, p. 597-602 a signalé les nombres θ_k et les nombres de S_1 inférieurs à θ_∞.

degré $k-1$ au plus. Le lemme 2 où $r=k$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$; cela exige $d_k = 1$, en contradiction avec l'hypothèse.

Pour $d_k=1$ et k impair, P_k est de degré k. Le lemme 2, où $r=k+1$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$.

Pour $d_k=1$ et k pair, on peut supposer $k \geq 4$, car $k=2$ donne l'ensemble S_1. Le polynome $D(v_0, v_1, \ldots, v_{k-1}, v_k - 1, v_{k+1} - d_{k+1}; z)$, si $d_{k+1} \geq 3$ ou $d_{k+1} \leq 0$ ou $d_{k+1}=1$ avec $k \geq 6$, présente deux zéros réels de modules supérieurs à 1. En vertu du lemme 1, P est de degré k au plus. Le lemme 2, où $r=k+1$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$; cela exige $d_{k+1}=2$, en contradiction avec l'hypothèse.

Si $d_{k+1}=2$, le lemme 2, où $r=k+2$, appliqué à $PQ_k - QP_k$, montre que $P \equiv P_k$.

Si $d_{k+1}=1$ et $k=4$, et si, de plus, $d_6 \geq 3$ ou $d_6 \leq 1$, P est de degré 5 au plus en vertu du lemme 1; le lemme 2, où $r=6$, appliqué à $PQ^{**} - QP^{**}$, montre que $P \equiv P^{**}$; cela exige $d_6=2$, en contradiction avec l'hypothèse. Si $d_6=2$, le lemme 2, où $r=7$, appliqué à $PQ^{**} - QP^{**}$, montre que $P \equiv P^{**}$.

On a ainsi obtenu tous les nombres $\theta < \theta_\infty$. Les polynomes

$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n-1}, v_{2n}+1, v_{2n+1} - d_{2n+1}; z) \equiv (2n+3)(1+z)P^{*}_{2n} + (d_{2n+1}+2)zG_{2n};$$

$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n}, v_{2n+1}+1, v_{2n+2} - d_{2n+2}; z) \equiv 2P^{*}_{2n+1} + (d_{2n+2}+2)zP_{2n+1};$$

$$D(v_0, v_1, \ldots, v_{2n}, v_{2n+1}+1, v_{2n+2}+2, v_{2n+3} - d_{2n+3}; z)$$
$$\equiv 4(1+z)P^{*}_{2n+1} + (d_{2n+3}+3)z[G_{2n+2} - zG_{2n}]$$

permettent, par des raisonnements analogues, d'étudier les nombres θ peu supérieurs à θ_∞. L'ensemble des résultats est résumé dans le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Les nombres* $\theta < \theta^{*}_{16}$ *qui n'appartiennent pas à l'ensemble* S_1 *sont les nombres* θ_k, *les nombres* θ^{*}_k *où* $k > 16$, *le nombre* θ^{**}. *Le nombre* θ_∞ *est le seul point d'accumulation des nombres* $\theta < \theta^{*}_{16}$.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Critère d'utilisation du procédé de Runge-Kutta.* Note (*) de M. **Francis Ceschino**, présentée par M. Joseph Pérès.

Le critère obtenu dans une Note précédente est étendu aux systèmes différentiels et aux équations d'ordre supérieur à l'unité.

Soit le système :

$$(1) \qquad \begin{cases} y'_i = f_i(x, y_1, \ldots, y_n), \\ y_i(x_0) = y_{i0} \qquad (i=1, \ldots, n). \end{cases}$$

Quoique les résultats qui suivent s'étendent immédiatement aux différents choix des constantes, comme il a été montré dans le cas des équations du premier

(*) Séance du 5 avril 1954.

ordre [1] nous utiliserons, pour simplifier, les formules :

$$(2)\qquad y_{i1} = y_{i0} + \frac{1}{6}(k_{i1} + 2k_{i2} + 2k_{i3} + k_{i4}),$$

où :

$$k_{i1} = hf_i(x_0, y_{10}, \ldots, y_{n0}),$$
$$k_{i2} = hf_i\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_{10} + \frac{k_{11}}{2}, \ldots, y_{n0} + \frac{k_{n1}}{2}\right),$$
$$k_{i3} = hf_i\left(x_0 + \frac{h}{2}, y_{10} + \frac{k_{12}}{2}, \ldots, y_{n0} + \frac{k_{n2}}{2}\right),$$
$$k_{i4} = hf_i(x_0 + h, y_{10} + k_{13}, \ldots, y_{n0} + k_{n3}),$$

qui permettent de passer du point r au point $r+1$.

Soit E le vecteur dont les composantes sont les erreurs commises sur les composantes y_{i1} du vecteur Y_1, erreurs composées d'erreurs d'intégration [2] et d'erreurs d'arrondi, et qu'on peut estimer de l'ordre de h^5. L'erreur sur le vecteur $K_1 = (k_{11}, \ldots, k_{n1})$ due au vecteur erreur E est égale à hGE, où G est la matrice :

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \frac{\partial f_1}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial y_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial y_1} & \frac{\partial f_n}{\partial y_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial y_n} \end{vmatrix}.$$

Le vecteur erreur correspondant à K_2 est

$$\left(\frac{h^2}{2}G^2 + hG\right)E.$$

De même pour K_3

$$\left(\frac{h^3G^3}{4} + \frac{h^2G^2}{2} + hG\right)E,$$

et enfin pour K_4

$$\left(\frac{h^4G^4}{4} + \frac{h^3G^3}{2} + h^2G^2 + hG\right)E;$$

c'est-à-dire que, d'après (2), nous aurons sur $Y_2 = (y_{12}, \ldots, y_{n2})$ l'erreur

$$E + \left(\frac{h^4G^4}{4!} + \frac{h^3G^3}{3!} + \frac{h^2G^2}{2!} + hG + I\right)E \approx (e^{hG} + I)E,$$

les hypothèses étant les mêmes que dans la Note citée plus haut. Ainsi l'erreur correspondante à Y_r est

$$(e^{(r-1)hG} + \ldots + e^{hG} + I)E = \frac{e^{rhG} - I}{e^{hG} - I}E = AE.$$

---

(1) Ceschino, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 986.

(2) Bieberbach, *Z. Math., Phys.*, 2, 1951, p. 233.

Si l'on ne veut pas qu'au point r l'erreur d'intégration soit prohibitive, il est nécessaire que les valeurs caractéristiques de la matrice A soient de modules assez petits, c'est-à-dire, si l'on désigne par λ_i les valeurs caractéristiques de G, que

$$\left|\frac{e^{rh\lambda_i}-1}{e^{h\lambda_i}-1}\right|, \quad i=1, \ldots, n$$

soit relativement petit, ce qui sera vérifié si les λ_i se trouvent dans le demi-plan complexe négatif.

Dans le cas où (1) est le système équivalent à une équation d'ordre n, la matrice G prend la forme

$$\left|\begin{matrix} \frac{\partial f}{\partial y_n} & \frac{\partial f}{\partial y_{n-1}} & \cdots & \frac{\partial f}{\partial y_2} & \frac{\partial f}{\partial y_1} \\ 1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 & 0 \\ . & . & \cdots & . & . \\ 0 & 0 & \cdots & 1 & 0 \end{matrix}\right|$$

d'équation caractéristique

$$\lambda^n - \lambda^{n-1}\frac{\partial f}{\partial y_n} - \ldots - \frac{\partial f}{\partial y_1} = 0$$

ainsi que l'on sait. On retrouve bien la condition $\partial f/\partial y < 0$ dans le cas d'une équation du premier ordre.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Principe extrémal d'une chaîne de Markoff dans le mouvement Brownien.* Note (*) de M. **Otto Hittmair**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans une Note précédente ([1]) les conditions pour un principe extrémal d'une chaîne de Markoff ont été données. L'équation pour la probabilité conditionnelle est valable en particulier dans le cas des distributions gaussiennes :

(1) $$f(x_{p+1} \mid x_0) = c_p \operatorname{extr}\{f(x_{p+1} \mid x_p) f(x_p \mid x_{p-1}), \ldots, f(x_1 \mid x_0)\}$$

par rapport à $x_1, \ldots, x_p$.

La description phénoménologique du mouvement brownien d'une particule libre est donnée par l'équation de Langevin

(2) $$\dot{v} + \beta v = \varepsilon(t).$$

Pour la force aléatoire $\varepsilon(t)$ on fait l'hypothèse d'une distribution gaussienne

(*) Séance du 22 mars 1954.

([1]) O. Hittmair, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1469.

avec moyenne égale à zéro. Pour un intervalle assez petit ε_i représente donc le quotient de différences $[v_{i+1} - (1 - \beta\Delta t) v_i]/\Delta t$. La distribution des ε_i donne par conséquent la probabilité conditionnelle $f(v_{i+1} \mid v_i)$.

$$(3)\qquad f(v_{p+1} \mid v_0) \sim \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i^2(v) \right] dv_p \ldots dv_1$$

σ^2 est la variance de la distribution.

$$(4)\qquad f(v_{p+1} \mid v_0) \sim \exp\left\{ -\frac{1}{2\sigma^2} \left[\sum_{i=1}^{p} \varepsilon_i^2(v) \right]_{\min} \right\}$$

ou pour des intervalles assez fins

$$(5)\qquad f(v_{p+1} \mid v_0) \sim \exp\left[-\frac{1}{2\sigma'^2} \left\{ \int_0^{t_{p+1}} (\dot{v} + \beta v)^2 \, dt \right]_{\min} \right\}.$$

Le minimum est évidemment

$$(6)\qquad \dot{v} + \beta v = 0,$$

équation qui décrit le mouvement moyen macroscopique de la particule.

Il s'agit donc de trouver la distribution de la grandeur $v - v_0 e^{-\beta t}$. Sa relation avec la force aléatoire $\varepsilon(t)$ est donnée par

$$v - v_0 e^{-\beta t} = \int_0^t \psi(\xi)\, \varepsilon(\xi)\, d\xi$$

avec $\psi(\xi) = e^{\beta(\xi - t)}$.

La variance de la distribution des ε_i est déterminée par le postulat que (4) tend vers la distribution de Maxwell pour $t_{p+1} \to \infty$. Il en résulte, par le théorème d'addition des distributions gaussiennes ([2]), pour la distribution de $v - v_0 e^{-\beta t}$:

$$(7)\qquad w(v - v_0 e^{-\beta t}) = f(v[t] \mid v_0) = \left(\frac{m}{4\pi k T \beta \int_0^t \psi^2(\xi)\, d\xi} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{m(v - v_0 e^{-\beta t})^2}{4\pi\beta k T \int_0^t \psi^2(\xi)\, d\xi} \right]$$

avec

$$\int_0^t \psi^2(\xi)\, d\xi = \int_0^t e^{2\beta(\xi - t)}\, d\xi = \frac{1}{2\beta}(1 - e^{-2\beta t}).$$

La variation dans (5) est équivalente au principe de la moindre dissipation d'Onsager ([3]) qui donne aussi l'équation (6).

([2]) S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.*, 15, 1943, p. 2.

([3]) L. Onsager, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 1505.

Pour le déplacement r de la particule la distribution gaussienne de

$$\eta_i(r) = \int_{t_i}^{t_{i+1}} \varepsilon(\xi)\, d\xi$$

conduit à l'expression extrémale

$$(8) \qquad f(r[t] \mid r_0, v_0) \sim \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left\{ \int_0^t [r - r_0 - \beta^{-1}(v_0 - \dot{r})]^2\, dt \right\}_{\min} \right].$$

Avec cette fois $\psi(\xi) = \beta^{-1}(1 - e^{\beta(\xi - t)})$ il en résulte :

$$(9) \qquad f(r[t] \mid r_0, v_0) = \left(\frac{m\beta^2}{2\pi k T(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} \right)^{\frac{3}{2}} \times \exp\left[-\frac{m\beta^2[r - r_0 - \beta^{-1}v_0(1 - e^{-\beta t})]^2}{2\pi k T(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} \right].$$

Pour $t \gg \beta^{-1}$ on obtient le résultat d'Einstein pour le déplacement quadratique moyen de la particule dans une certaine direction.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur les fonctionnelles de certaines fonctions aléatoires.* Note (*) de M. **Robert Fortet** et Mlle **Édith Mourier**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soit $X_1, \ldots, X_j, \ldots$ une suite indéfinie d'éléments aléatoires mutuellement indépendants, de même loi, prenant leurs valeurs dans un espace de Banach $\mathfrak{X}$, tels que [1]

$$E(X_j) = 0, \qquad E(\|X_j\|^2) < +\infty;$$

posons

$$Z_n = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^{n} X_j.$$

Lorsque n tend vers $+\infty$, la caractéristique [2] de Z_n tend vers la fonction définie positive « laplacienne »

$$\varphi(x^*) = \exp\left\{ -\frac{1}{2} E[\langle x^*, X_j \rangle^2] \right\};$$

nous ne savons pas, dans le cas général, si $\varphi(x^*)$ est ou n'est pas la caractéristique d'un élément aléatoire laplacien prenant ses valeurs dans $\mathfrak{X}$; mais si $\mathfrak{X}$

(*) Séance du 5 avril 1954.

[1] Nous reprenons ici les définitions et les notations de E. Mourier, *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 1300.

[2] E. Mourier, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 28; la notation $\langle x^*, x \rangle$ désigne le nombre obtenu en appliquant à l'élément x d'un espace de Banach $\mathfrak{X}$ la fonctionnelle linéaire x^* élément du dual $\mathfrak{X}^*$ de $\mathfrak{X}$.

est un espace $\mathfrak{L}$ séparable, l'existence d'un tel élément laplacien Y est assurée ([3]).

1. Supposons que $\mathfrak{X}$ est un espace $\mathfrak{L}$ séparable et admettant une base, par exemple un espace L_α avec $\alpha \geq 2$; soit $f(x)$ une fonction numérique quelconque de $x \in \mathfrak{X}$, uniformément continue (avec la topologie forte dans $\mathfrak{X}$) sur toute sphère de $\mathfrak{X}$:

Théorème. — *La fonction de répartition de $f(Z_n)$ tend, lorsque $n \to +\infty$ vers celle de $f(Y)$.*

2. Soient u et t deux variables réelles ($0 \leq u \leq 1$; $-\infty < t < +\infty$) et $R(u; t)$ une famille de fonctions aléatoires de t, dépendant du paramètre u, telles que :

a. pour presque-tout u, $R(u; t)$ est presque-sûrement une fonction mesurable de t.

b. $E\left\{\left(\int |R(u;t)|^\alpha dt\right)^{\frac{2}{\alpha}}\right\}$ est une fonction sommable de u ($\alpha \geq 2$).

La fonction aléatoire $X(t) = R(U; t)$, où U est une variable aléatoire uniforme sur (0, 1), peut être considérée comme un élément aléatoire prenant ses valeurs dans L_α; soit $X(t), \ldots, X_j(t), \ldots$ une suite indéfinie d'éléments aléatoires mutuellement indépendants, de même loi que $X(t)$ et posons

$$Z_n(t) = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{j=1}^{n} X_j(t) - \sqrt{n}\, E[X(t)]$$

et soit $Y(t)$ la fonction aléatoire Laplacienne définie par

$$E[Y(t)] \equiv 0, \qquad E[Y(t)Y(\tau)] = E[X(t)X(\tau)] - E[X(t)]E[X(\tau)].$$

Disons de toute fonctionnelle (numérique) $f[x(t)]$ de $x(t) \in L_\alpha$ qui est uniformément continue (avec la topologie forte dans L_α) sur toute sphère de L_α, qu'elle est une fonctionnelle de la classe C. D'après le théorème précédent, si $f[x(t)]$ est de la classe C, la fonction de répartition de $f[Z_n(t)]$ tend, lorsque $n \to +\infty$, vers celle de $f[Y(t)]$.

Exemple I. — On en déduit aisément une démonstration améliorée d'un théorème indiqué par M. Kac et R. Fortet ([4]).

Exemple II. — Prenons

$$f[x(t)] = \int_0^1 V[x(t)]\,dt \qquad \text{ou} \qquad V(\xi) = \begin{cases} 0 & \text{si } |\xi| \leq \lambda, \\ 1 & \text{si } |\xi| > \lambda, \end{cases}$$

([3]) R. Fortet et E. Mourier, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 18.

([4]) M. Kac, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 59, 1946, p. 401 ; R. Fortet, *Ann. Inst. Poincaré*, 11, 1949, p. 175 ; M. Kac, *Proc. of the 2nd* Berkeley Symp. on *Math. Stat. and Probability*, Berkeley, 1951, Univ. of California Press; M. Donsker, *The Annals of Math. Stat.*, 23, 1952, p. 277.

de sorte que $f[x(t)]$ est la mesure-L de l'ensemble des valeurs de t pour lesquelles $|x(t)| > \lambda$. Bien que cette fonctionnelle ne soit pas de la classe C, on peut lui étendre le résultat ci-dessus, au moins si $Y(t)$ satisfait à certaines conditions.

Extension. — Soit $N(u)$ un processus de Poisson stationnaire sur $(0, 1)$, $[N(0)=0]$, de densité ρ; posons :

$$Z'_\rho(t) = \frac{1}{\sqrt{\rho}}\int_0^1 R(u;\, t)\, dN(u) - \sqrt{\rho}\int_0^1 E[R(u;\, t)]\, du.$$

Si $f[x(t)]$ est une fonctionnelle de la classe C, la fonction de répartition de $f[Z'_\rho(t)]$ tend, lorsque $\rho \to +\infty$, vers la fonction de répartition de $f[Y(t)]$.

ÉLASTICITÉ. — *Jauge d'efforts photoélastique.* Note (*) de MM. **Roger Fleury** et **Félix Zandman**, présentée par M. Joseph Pérès.

On sait que la détermination des contraintes dans les pièces de machines et les Ouvrages du Génie Civil peut être déduite de l'examen, en lumière polarisée, de modèles en matière à biréfringence artificielle.

Cela suppose, évidemment, l'identité, dans le domaine élastique, de la répartition des contraintes dans la pièce à réaliser et dans le matériau photoélastique. D'autre part, les problèmes à trois dimensions exigent une expérimentation délicate, d'une interprétation souvent difficile.

L'objet de la présente Note est de montrer qu'on peut relever directement les contraintes à la surface des pièces réelles sans avoir besoin de passer par l'intermédiaire du problème plan.

L'idée d'analyser les contraintes par l'examen d'une lumière polarisée traversant deux fois une couche photoélastique déposée à la surface de la pièce à étudier est due à Mesnager qui n'avait pu en exploiter les possibilités en raison du peu de sensibilité des produits existant alors.

Les progrès réalisés dans l'élaboration des matières plastiques photoélastiques nous ont permis de fixer à la surface des pièces à étudier une couche extrêmement adhérente à base de résines éthoxyliques qui suit les déformations de la pièce et dont la biréfringence varie de manière importante avec la contrainte.

Elle adhère parfaitement aux métaux, bétons, bois, etc. et sa constante photoélastique est très élevée (de l'ordre de 50 Brewsters).

On en dépose une pellicule, de l'ordre de 1 mm d'épaisseur, à la surface de la pièce, préalablement polie ou enduite d'une peinture réfléchissante.

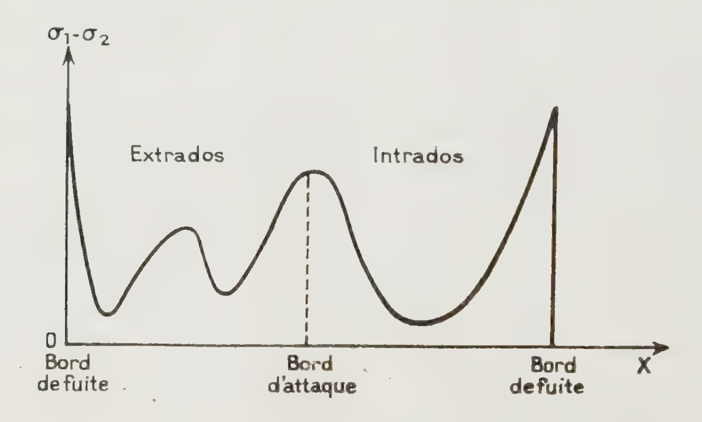
(*) Séance du 5 avril 1954.

Ce dépôt est réalisé, soit au pinceau, soit au pistolet, soit par collage de pastilles préfabriquées qui permettent de plus grandes épaisseurs, donc une sensibilité meilleure.

Après cuisson de 2 mn environ à 100° C, ou séchage à l'air libre pendant 24 h, la couche suit exactement les déformations de la pièce.

L'appareil de mesure est un microscope métallographique avec un système de polarisation analogue à celui de Nöremberg. La mesure de la biréfringence, qui est proportionnelle à la différence des contraintes principales, s'effectue au moyen de la compensation Tardy ou avec un compensateur de Babinet. Les directions des tensions principales sont déterminées en tournant l'ensemble analyseur-polariseur.

Il convient d'adapter l'épaisseur de la couche aux dimensions des accidents de forme à analyser. La méthode s'applique jusqu'à des épaisseurs de 0,3 mm. La sensibilité variable avec l'épaisseur est, pour des couches plastiques de 3 mm environ, égale à celle des jauges à fil résistant. L'emploi d'un microscope pour effectuer les visées permet une analyse des phénomènes particulièrement fine. L'examen des efforts dans les congés et entailles de petites dimensions, dont la nocivité sur la tenue des pièces est bien connue, est ainsi rendu possible, de même que l'examen des efforts au droit d'accidents métallurgiques très petits. Alors que les jauges à fil résistant ne peuvent qu'intégrer les efforts sur une surface dépassant couramment le centimètre carré, il nous est possible de faire porter notre examen sur des surfaces 1000 fois plus faibles.



Il est deux domaines extrêmement importants où la méthode ici présentée peut donner des informations utiles. C'est, d'une part, celui des déformations dans le domaine plastique (en effet, la matière employée est très extensible et peut supporter des allongements de 1,5 % sans que sa limite élastique soit dépassée) et, d'autre part, celui de la fatigue. En effet, l'étude des problèmes dynamiques périodiques peut se faire par

stroboscopie; d'autre part, l'usage de l'ultracinéma permet l'examen des phénomènes à évolution particulièrement rapide.

A titre d'exemple, nous citons ici l'étude de la distribution des contraintes dans le cas d'une aube creuse soumise à la traction statique.

La courbe ci-dessus qui donne la différence $\sigma_1 - \sigma_2$ des contraintes sur l'aube en fonction de la distance x du point étudié au bord de fuite, illustre bien les possibilités de la méthode photoélastique dans un cas industriel concret.

Nous avons pu ainsi déterminer que le coefficient de concentration de contraintes au bord de fuite était de 2,3 pour une section transversale de l'aube, ce coefficient étant défini par le quotient σ_M/σ_m de la contrainte maxima par la contrainte moyenne.

La précision de la méthode est de l'ordre de 4 %. Elle a été vérifiée dans plusieurs cas.

D'abord sur un montage permettant d'appliquer des efforts à des éprouvettes justiciables du calcul. Les contraintes calculées furent retrouvées expérimentalement.

Ensuite sur des pièces réelles, les déformations mesurées par des jauges électriques à résistance concordent bien avec celles que l'on mesure par la méthode photoélastique.

Enfin la valeur moyenne donnée par intégration de la courbe figurée ci-dessus correspond à la contrainte moyenne réellement appliquée (effort de traction rapporté à la section étudiée).

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Quelques fonctions d'autocorrélation, et de répartitions spectrales d'énergie, pour la turbulence en aval de diverses grilles.* Note (*) de MM. **Alexandre Favre, Jean Gaviglio** et **Régis Dumas**, présentée par M. Maurice Roy.

Le spectre de la turbulence est influencé, dans le domaine des basses fréquences, par la forme des grilles génératrices des tourbillons cette influence est négligeable dans celui des fréquences moyennes et élevées.

Nous avons précédemment publié [1] : le principe, la description, le contrôle de fonctionnement de l'appareil de mesures statistiques de la

(*) Séance du 29 mars 1954.

[1] A. Favre, *VIe Congr. Intern. Mécan. Appl.*, 1946, Paris; *VIIe Congr. Intern. Mécan. Appl.*, 1948, Londres; *Publ. O. N. E. R. A.*, n° 67, 1949-1953, Paris; A. Favre, J. Gaviglio et R. Dumas, *Rapp. O. N. E. R. A.*, 15 juillet 1949; 4 rapp. 31 décembre 1949; *Publ. Scient. et Techn. Minist. de l'Air* n° 251, 1951, Paris; *Rapp. O. N. E. R. A.*, 30, juin 1950, 3 rapp.; 31 décembre 1950, 2 rapp.; *Coll. Nat. Mécan.*, 1952, Marseille, 3 rapp.; *Rapp. O. N. E. R. A.*, 12 juillet 1952, 2 rapp.; *VIIIe Congr. Intern. Mécan. Appl.* 1952, Istamboul; *La Rech. Aéron.*, n°s 31 et 32, 1953, Paris; *La Rech. Aéron.*, n° 38, 1954, Paris; *Rapp. O. N. E. R. A.*, 9 juillet 1353, 11 juillet 1953, 20 février 1954, Paris.

corrélation dans le temps, la description de notre analyseur spectral, et de notre soufflerie à très faible turbulence, ainsi que des résultats de mesures d'autocorrélation, de fonctions spectrales d'énergie — obtenues d'une part par transformation des courbes d'autocorrélation, d'autre part par mesures directes avec l'analyseur spectral — et de corrélations dans le temps et l'espace, effectuées sur les fluctuations turbulentes de l'air en aval de grilles, en soufflerie.

Les présentes mesures concernent l'influence de la forme de la section des barreaux, et de la dimension des mailles carrées M de trois grilles : *a*. M = 1 pouce, barreaux de section circulaire, diamètre 0,5 cm, biplane; *b*. M = 1 pouce, barreaux de section carrée, côté 0,5 cm, biplane; *c*. M = 5 pouces, barreaux de section circulaire, diamètre 2,5 cm, monoplane.

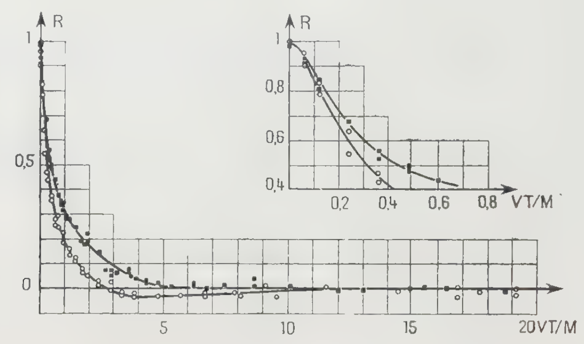


Fig. 1. — Autocorrélation des vitesses en aval des grilles de turbulence.
○ à barreaux de section circulaire *a* maille 1″ ■ à barreaux de section carrée *b* maille 1″
V = 12,20 m/s Dist. = 40 m. $\mathcal{R}_M$ = 21400.

La figure 1 présente les courbes d'autocorrélation R en fonction de VT/M (V = 12,20 m/s vitesse générale, T retard relatif, mesures effectuées à 40 M en aval de la grille) comparativement dans les cas des grilles *a* et *b*, pour un même nombre de Reynolds de maille R_M = 21400. Une importante influence de la forme de la section des barreaux sur les courbes d'autocorrélation apparaît, sauf en ce qui concerne le rayon de courbure à l'origine.

En effet, la fréquence équivalente N c/s de l'oscillation sinusoïdale unique dont la fonction d'autocorrélation aurait la même courbure à l'origine, déterminée à partir des courbes d'autocorrélation ou des mesures spectrales directes (N^2 est proportionnel au taux de dissipation de l'énergie), a pratiquement les mêmes valeurs dans les deux cas, à savoir respectivement : N = 470 et 500 c/s pour la grille *a*, et N = 470 et 450 c/s pour la grille *b*.

La figure 2 reproduit les spectres d'énergie F (*n*) en fonction de la fréquence *n* en cycles par seconde, correspondant aux mêmes expériences,

et déterminés d'une part par transformation de Fourier des courbes R de la figure 1, et d'autre part, à titre de vérification, par mesures directes à l'analyseur spectral.

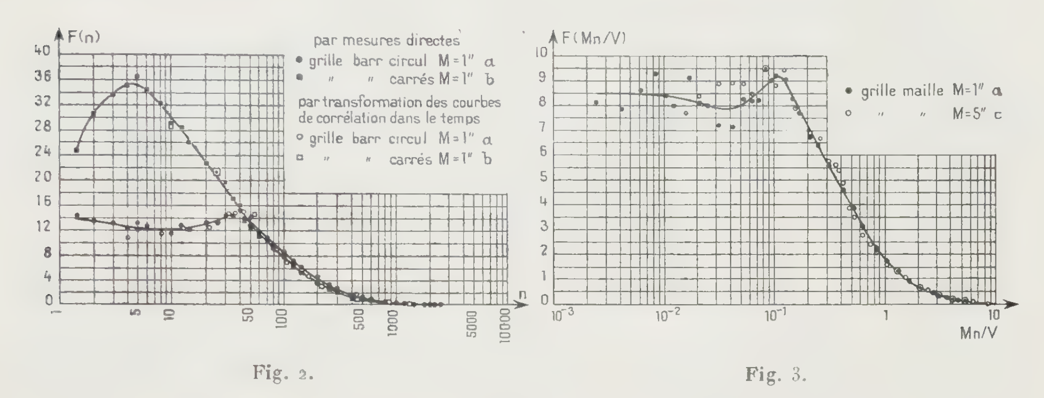


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Spectres de turbulence en aval de grilles à barreaux de sections circulaires ou carrés.
V = 12,20 m/s Dist. = 40 m. $\mathcal{R}_M$ = 21400.

Fig. 3. — Spectres de turbulence en aval de grilles à barreaux de sections circulaires et de mailles différentes.
V = 12,20 m/s Dist. = 8 m.

Le spectre obtenu en aval de la grille *a* à barreaux de section circulaire présente, comme dans nos précédentes publications [1], un maximum à $\sim$ 38 c/s. Le spectre obtenu en aval de la grille *b* à barreaux carrés révèle un maximum analogue, mais à la fréquence $\sim$ 4,5 c/s, nettement moins élevée, et indique une énergie relative plus grande aux basses fréquences. Pour les valeurs de *n* supérieures à 50 c/s, les deux courbes présentées avec une même énergie totale coïncideraient pratiquement.

Le spectre de la grille *b* est plus proche de la forme conventionnelle.

La forme des barreaux des grilles influence donc profondément le spectre de la turbulence dans le domaine des plus basses fréquences, où la tendance à l'isotropie est la plus faible; au contraire cette influence est très faible dans celui des fréquences moyennes et élevées où la tendance à l'isotropie est la plus grande.

La figure 3 compare les répartitions spectrales d'énergie F en fonction de Mn/V obtenues avec les grilles *a* et *c*, dont les dimensions des barreaux et des mailles sont dans le rapport 5 (V = 12,20 m/s, distances en aval des grilles 8 M; nombres de Reynolds de mailles M = 21 400 et 107 000 respectivement).

Bien que les conditions de similitude ne soient réalisées qu'approximativement, la grille *a* étant biplane et la grille *b* monoplane, et les nombres de Reynolds étant notablement différents, la concordance des spectres est satisfaisante.

AÉRODYNAMIQUE. — *Calcul par analogie rhéoélectrique de l'effet d'épaisseur sur des ailes symétriques à la portance nulle.* Note (*) de MM. **René Duquenne** et **Charles Grandjean**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'analogie rhéoélectrique permet de déterminer les *effets d'épaisseurs* d'une aile de forme en plan quelconque, à profils symétriques et disposée à l'incidence de portance nulle. Cette méthode généralise les résultats déjà obtenus sur les surfaces portantes pour les effets d'incidence, de cambrure et de vrillage dont on a donné ailleurs ([1]) le mode de représentation analogique.

On considère une aile de forme en plan donnée, dont la loi d'épaisseur $z = G(x, y)$ est connue, placée dans un écoulement uniforme incompressible de vitesse U parallèle à Ox. Le potentiel des vitesses, pair en z, et harmonique peut s'écrire : $\Phi = Ux + \varphi(x, y, z)$ où φ est le potentiel de perturbation dont la vitesse a pour composantes (u, v, w).

Les conditions aux limites sont les suivantes :

a. Loin de l'obstacle, $\varphi(x, y, z)$ devient négligeable et Φ se réduit à Ux ;

b. Sur l'obstacle $d\Phi/dn$ est nul (n : normale à la surface de l'aile) ;

ce qui donne

$$(U + u)G'_x + vG'_y - w = 0. \tag{1}$$

Compte tenu de la symétrie on pourra se limiter à un demi-espace au-dessus du plan xOy, du côté des z positifs, par exemple.

L'analogie rhéoélectrique la plus immédiate consiste à identifier $\Phi(x, y, z)$ au potentiel électrique d'un bassin profond rectangulaire de grandes dimensions alimenté par deux électrodes verticales recouvrant deux bords opposés et portées à des potentiels différents. La maquette de l'aile, réduite à sa moitié du côté des z positifs, est construite en un matériau isolant pour tenir compte de la condition *b*. Elle est disposée dans le bassin électrique de façon que son plan de symétrie Oxy coïncide avec la surface libre du liquide. La mesure du potentiel électrique en divers points de la surface de l'aile donne les valeurs de $\Phi(x, y, z)$, dont on déduit ensuite par dérivation les survitesses u, v et w. Nous avons effectué plusieurs expériences analogiques de ce type qui ont montré que la détermination des vitesses de perturbation était délicate lorsque ces vitesses sont faibles par rapport à U (aile peu épaisse). La méthode présente par ailleurs un certain manque de souplesse car son application exige la réalisation d'autant de maquettes que de lois d'épaisseur.

Pour l'étude des ailes de *faible épaisseur* il est plus avantageux de représenter directement au bassin électrique le potentiel de perturbation $\varphi(x, y, z)$ en

(*) Séance du 5 avril 1954.

([1]) L. Malavard et R. Duquenne, *La Recherche Aéronautique*, septembre 1951, p. 3-12.

adoptant les hypothèses classiques de la théorie *linéaire* : les dérivées de G et de φ étant supposées très petites on néglige leurs produits et l'on écrit la condition (1) :

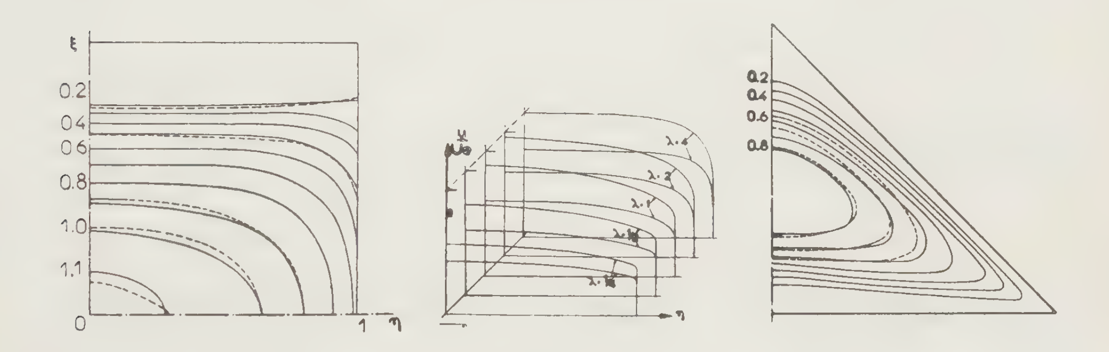
$$\varphi'_z(x, y, 0) = \mathrm{U}\mathrm{G}'_x(x, y). \tag{2}$$

La traduction analogique de la condition (2) est classique [*cf.* (1)]. Le modèle qui représente la surface de l'aile est une plaque plane isolante recouverte d'un carrelage de petites électrodes que l'on vient placer au contact de la surface libre du bassin (plan $x\mathrm{O}y$); chaque électrode, de surface $\Delta\mathrm{S}$, est alimentée de façon à débiter un courant électrique connu

$$i = \sigma\varphi'_z\,\Delta\mathrm{S} = \sigma\mathrm{U}\,\mathrm{G}'_x\,\Delta\mathrm{S}$$

(où σ est la conductivité de l'eau).

A l'extérieur de l'aile le plan de symétrie $x\mathrm{O}y$ est représenté dans l'analogie par une frontière isolante que l'on peut faire correspondre avec la surface libre du liquide. La mesure du potentiel électrique de chaque électrode donne la valeur du potentiel de perturbation $\varphi(x, y, 0)$, et on en déduit, par dérivation, les valeurs de u et v sur l'aile.



Nos expériences ont été effectuées au Laboratoire d'Analogies électriques de l'O.N.E.R.A. dans une cuve profonde de $1{,}20 \times 0{,}80 \times 0{,}80$ m qui représente un quart de l'espace (les ailes étudiées étaient symétriques par rapport au plan $x\mathrm{O}z$). Les maquettes étaient construites suivant la technique décrite en (1) : électrodes réalisées en recouvrant d'une peinture conductrice à l'argent une plaque de plexiglass. Le nombre d'électrodes était voisin d'une centaine pour une demi-aile. Pour établir les courants i nous avons utilisé la technique des grandes résistances : chaque électrode est alimentée par l'intermédiaire d'une résistance de grande valeur inversement proportionnelle au produit $\mathrm{G}'_x\Delta\mathrm{S}$; cette résistance est branchée au pôle positif ou négatif du générateur suivant le signe de i, c'est-à-dire de G'_x.

De nombreux essais ont déjà été effectués. Nous donnons, à titre d'exemple, quelques résultats sur la figure ci-dessus : *a* carte des survitesses $u/\mathrm{U}e$ (*e* étant

l'épaisseur relative) d'une aile carrée de centre O à profil parabolique et placée dans un vent parallèle à $O\xi$; les lignes tracées en pointillé correspondent à des valeurs calculées ([2]).

b. répartition suivant l'envergure de u/Ue, mesurée à 25 et 50 % de la corde, pour une série d'ailes rectangulaires d'allongements λ différents.

c. carte de u/U d'une aile en delta à profil parabolique évolutif et comparaison avec des courbes théoriques tirées de la référence ([2]).

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur le choix de la métrique et du champ électromagnétique en théorie unitaire d'Einstein.* Note de Mlle **Stamatia Mavridès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous supposerons que les équations du champ sont les suivantes :

$$R_{\underline{\mu\nu}} = 0, \qquad R_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} + R_{\underset{\vee}{\rho\mu},\nu} + R_{\underset{\vee}{\nu\rho},\mu} = 0$$

et nous chercherons une solution statique à symétrie sphérique du type suivant :

$$r_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu} = \begin{vmatrix} -\alpha & 0 & 0 & w \\ 0 & -\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\beta\sin^2\theta & 0 \\ -w & 0 & 0 & \gamma \end{vmatrix}.$$

Cette solution, calculée par A. Papapetrou ([1]), est

$$\beta = r^2, \qquad w = \frac{Vk}{r^2}, \qquad \frac{1}{\alpha} = 1 - \frac{2m}{(V^2 r)}, \qquad \gamma = \left(V^2 - \frac{2m}{r}\right)\left(1 + \frac{k^2}{r^4}\right).$$

Cette solution doit déterminer la métrique, à condition de savoir déjà définir celle-ci en fonction des $r_{\mu\nu}$. Or ([2]), le choix de la métrique demeure, dans une large mesure, arbitraire.

Pour nous guider dans ce choix, nous essaierons de définir une métrique et un champ qui permettent de retrouver les résultats les plus intéressants de la théorie de M. Born et L. Infeld ([3]).

Les champs et les inductions qui interviennent dans la théorie d'Einstein ([4])

$$r^{\mu\nu} = g^{\mu\nu} + f^{\mu\nu} \qquad \text{et} \qquad r_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu}$$

([2]) O. Holme et F. Hjelte, *K. T. H. Aero*, 23, novembre 1952.

([1]) *Proc. Roy. I. Acad.*, 52 (A), 1948, p. 69.

([2]) M. Wyman, *Canad. J. of Math.*, 2, 1950, p. 427.

([3]) *Proc. Roy. Soc.*, A, 144, 1934, p. 425.

([4]) Dans ce qui suit, nous désignons toujours par la même lettre un élément et son mineur, de façon à avoir par exemple $\varphi_{\mu\rho}\varphi^{\mu\sigma} = \delta^\sigma_\rho$ (*cf.* M. A. Tonnelat, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 81).

se déduisent les uns des autres par des relations

$$\text{(I)}\qquad f^{\mu\nu}=\frac{[\varphi]}{[r]}\varphi^{\mu\nu}+\frac{[\gamma]}{[r]}\gamma^{\mu a}\gamma^{\nu b}\varphi_{ab},\qquad g^{\mu\nu}=\frac{[\gamma]}{[r]}\gamma^{\mu\nu}+\frac{[\varphi]}{[r]}\varphi^{\mu a}\varphi^{\nu b}\gamma_{ab}$$

formellement équivalentes à celles de la théorie de Born et Infeld ([5]).

Les formules (I) peuvent s'écrire en effet :

$$\sqrt{-[r]}f^{\mu\nu}=\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\varphi_{\mu\nu}},\qquad \sqrt{-[r]}g^{\mu\nu}=\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\gamma_{\mu\nu}}$$

en posant

$$\mathcal{L}=2\sqrt{-[r]}=2\sqrt{-[\gamma]}\,\mathrm{L},\qquad \mathrm{L}=\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}=\left(1+\frac{1}{2}\gamma^{ab}\gamma^{cd}\varphi_{ac}\varphi_{bd}+\frac{[\varphi]}{[\gamma]}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

La jonction avec la théorie de Born et Infeld se fera toutefois de façon très différente suivant les quantités qu'on reliera à la métrique $a_{\mu\nu}$ et aux champs $p_{\mu\nu}$ et $s_{\mu\nu}$ de cette théorie.

1. Le choix le plus simple consiste à identifier $\gamma_{\mu\nu}$ avec la métrique $a_{\mu\nu}$ et $\varphi_{\mu\nu}$ avec l'un des champs. Posons :

$$a_{\mu\nu}=\gamma_{\mu\nu},\qquad s_{\mu\nu}=\varphi_{\mu\nu}$$

on obtient $\mathrm{L}f^{\mu\nu}=(s^{\mu\nu}-\mathrm{G}s^{\mu\nu\star})/\mathrm{L}$, avec

$$\mathrm{L}=(1-\mathrm{F}-\mathrm{G}^2)^{\frac{1}{2}},\qquad \mathrm{F}=\frac{1}{2}s^{\mu\nu}s_{\mu\nu},\qquad \mathrm{G}=\frac{1}{4}s_{\mu\nu}s^{\mu\nu\star}.$$

On aura donc ([6]) $\mathrm{L}f^{\mu\nu}=p^{\mu\nu}$. Il est alors possible de calculer $s_{\mu\nu}$ et $p_{\mu\nu}$ dans le cas de la solution statique à symétrie sphérique. On trouve (si $kb=e$)

$$\mathrm{E}=bs_{14}=\frac{\mathrm{V}e}{r^2},\qquad \mathrm{D}=bp_{14}=ba_{11}a_{44}p^{14}=\frac{\mathrm{V}e}{r^2}\left(1+\frac{k^2}{r^4}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Ainsi, ce choix de la métrique ne conduit pas à des résultats satisfaisants car les deux champs deviennent infinis quand $r\to 0$.

2. Choisissons maintenant la métrique et les champs de la manière suivante :

$$a_{\mu\nu}=\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}\gamma_{\mu\nu},\qquad s_{\mu\nu}=\sqrt{\frac{[r]}{[\gamma]}}\varphi_{\mu\nu}.$$

On obtient après calculs : $f^{\mu\nu}=(s^{\mu\nu}-\mathrm{G}s^{\mu\nu\star})/\mathrm{L}$. Il faut donc poser $p^{\mu\nu}=f^{\mu\nu}$. La solution statique à symétrie sphérique conduit alors aux résultats suivants :

a. pour la métrique

$$a_{44}=\frac{-\mathrm{V}^2}{a_{11}}=\left(\mathrm{V}^2-\frac{2m}{r}\right)\left(1+\frac{k^2}{r^4}\right)^{\frac{1}{2}}\qquad \text{d'où}\qquad a_{11}a_{44}=-\mathrm{V}^2.$$

([5]) E. SCHRÖDINGER, *Proc. Roy. I. Acad.*, **51** A, 1948, p. 205.

([6]) Il faut bien noter que toutes les quantités $s^{\mu\nu}$, $p^{\mu\nu}$ sont formées en élevant les indices à l'aide de la métrique $a_{\mu\nu}$. Par contre, les quantités $f^{\mu\nu}$, $g^{\mu\nu}$, $\varphi^{\mu\nu}$, $\gamma^{\mu\nu}$ sont telles que l'on ait ([4]).

b. pour les champs ($k = e/b = r_0^2$) :

$$E = bs_{14} = \frac{V.e}{r_0^2\left(1+\frac{r^4}{r_0^4}\right)^{\frac{1}{2}}}, \qquad D = bp_{14} = V.\frac{e}{r^2}.$$

On a donc les résultats de la théorie de Born et Infeld, c'est-à-dire un champ électrique qui reste fini quand $r \to 0$.

Cette conclusion assimile φ_{14}, et non φ_{23}, au champ électrique. Beaucoup d'auteurs ont adopté la conclusion inverse parce que $\varphi_{[\mu\nu,\rho]}$, seul vecteur non nul de la théorie, devait représenter le courant. Nous montrerons que cette hypothèse ne s'impose pas.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les solutions à singularités localisées dans le mouvement rectiligne et uniforme du corpuscule de spin $\hbar$.* Note de M. **Gérard Petiau**, présentée par M. Louis de Broglie.

Détermination des solutions à singularités localisées à symétrie sphérique mobiles le long des trajectoires, dans le cas des équations d'ondes du corpuscule de spin $\hbar$ en mouvement rectiligne et uniforme.

Suivant les nouvelles conceptions proposées par M. Louis de Broglie ([1]) pour concilier les aspects corpusculaire et ondulatoire de la matière, nous avons déterminé dans une Note précédente ([2]) certaines solutions des équations d'ondes de Gordon et de Dirac comportant des singularités localisées mobiles le long des trajectoires des corpuscules en mouvement rectiligne et uniforme. Nous nous proposons ici de déterminer certaines solutions du même type pour les équations d'ondes des particules de spin $\hbar$ ou zéro (photons, mésons vectoriels, mésons pseudoscalaires).

Nous considérons l'équation d'ondes de corpuscule de spin total maximum $\hbar$:

$$(1) \quad \left[p_0\frac{1}{2}(\alpha_0^{(1)}\alpha_4^{(2)}+\alpha_4^{(1)}\alpha_0^{(2)})+\left(\mathbf{p}.\frac{1}{2}[\boldsymbol{\alpha}^{(1)}\alpha_4^{(2)}+\alpha_4^{(1)}\boldsymbol{\alpha}^{(2)}]\right)+m_0c\alpha_4^{(1)}\alpha_4^{(2)}\right]\Phi_{i_1i_2}=0,$$

$$p_0 = -i\hbar\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}, \qquad \mathbf{p} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}}, \qquad \boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\sigma}\rho_1, \qquad \alpha_4 = \rho_3\sigma_0, \qquad \sigma_p\sigma_q = i\sigma_r$$

$$(p, q, r = 1, 2, 3;\ i_1, i_2 = 1, 2, 3, 4).$$

Les seize fonctions d'ondes $\Phi_{i_1i_2}$ se répartissent en deux groupes.

1° Dix fonctions symétriques en i_1, i_2, $\Phi_{\underline{i_1i_2}} = [(\Phi_{i_1i_2}+\Phi_{i_2i_1})/2]$, Φ_{11}, Φ_{22}, Φ_{33}, Φ_{44}, $\Phi_{\underline{12}}$, $\Phi_{\underline{13}}$, $\Phi_{\underline{14}}$, $\Phi_{\underline{23}}$, $\Phi_{\underline{24}}$, $\Phi_{\underline{34}}$, représentant un corpuscule de spin $\hbar$ (photon ou méson vectoriel).

([1]) Cours professés à l'Institut H. Poincaré, 1952-1953, 1953-1954.

([2]) G. Petiau, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 998.

2° Six fonctions antisymétriques d'indices (réduites à 5 par une identité), $\Phi_{\underset{\vee}{i_1 i_2}} = [(\Phi_{i_1 i_2} - \Phi_{i_2 i_1})/2]$, $\Phi_{\underset{\vee}{12}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{13}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{14}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{23}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{24}}$, $\Phi_{\underset{\vee}{34}}$, représentant un corpuscule de spin zéro (méson pseudoscalaire).

Nous déterminerons la solution de l'équation (1) possédant dans le système propre une singularité localisée au point x_0, y_0, z_0. Dans ce système cette solution s'écrira

$$\Phi_{i_1 i_2} = F_{i_1 i_2}(x, y, z; x_0, y_0, z_0)\, e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t - t_0)},$$

les 16 fonctions $F_{i_1 i_2}$ étant indépendantes de t.

Si nous introduisons au lieu des indices i_1, i_2, deux systèmes d'indices variant sur 1 et 2, soient l_1, l_2 et k_1, k_2 correspondant respectivement aux matrices σ et ρ, intervenant dans la construction des α et si nous écrivons les $F_{i_1 i_2}$ sous la forme $f_{l_1 l_2}^{k_1 k_2}$, le système (1) nous donne les équations

$$4 m_0 c f^{11} + (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{21} + (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{12} = 0; \qquad (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{12} + (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{21} = 0;$$
$$2 m_0 c f^{12} + (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{22} - (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{11} = 0; \qquad 2 m_0 c f^{21} - (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{11} + (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{22} = 0$$

qui s'écrit encore

$$\mathbf{p}^2 f^{22} = 0; \qquad f^{12} = -\frac{1}{2 m_0 c} (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(1)}) f^{22}; \qquad f^{21} = -\frac{1}{2 m_0 c} (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{22};$$
$$f^{11} = \frac{1}{4 m_0^2 c^2} (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(1)}) (\mathbf{p} . \boldsymbol{\sigma}^{(2)}) f^{22}.$$

Pour une solution à symétrie sphérique autour du point x_0, y_0, z_0, correspondant à la valeur m du moment cinétique total, posant

$$x = x_0 + r \sin\theta \cos\varphi, \qquad y = y_0 + r \sin\theta \sin\varphi, \qquad z = r \cos\theta,$$
$$\lambda = i\hbar / 2 m_0 c, \qquad Y_l^m(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos\theta)\, e^{im\varphi}$$

et introduisant les constantes $a_{11}^{(lm)}$, $a_{22}^{(lm)}$, $a_{12}^{(lm)}$, $a_{21}^{(lm)}$,

$$c_{ij}^1 = (l - m + 1) a_{ij} - a_{11}, \qquad c_{ij}^2 = (l - m) a_{22} - a_{ij} \qquad (i, j = 1, 2),$$
$$d = (l - m + 1)(l - m) a_{22} - (l - m + 1)(a_{12} + a_{21}) + a_{11},$$

nous obtenons la solution générale, finie à grande distance, à singularités localisées en x_0, y_0, z_0,

$$F_{33} = f_{11}^{22} = a_{11} r^{-(l+1)} Y_l^{m-1} + C_{11}; \qquad F_{34} = f_{12}^{22} = a_{12} r^{-(l+1)} Y_l^m + C_{12};$$
$$F_{43} = f_{21}^{22} = a_{21} r^{-(l+1)} Y_l^m + C_{21}; \qquad F_{44} = f_{22}^{22} = a_{22} r^{-(l+1)} Y_l^{m+1} + C_{22};$$

$$F_{13} = f_{11}^{12} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^{m-1} (l - m + 2) c_{21}^1; \qquad F_{23} = f_{21}^{12} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^m c_{21}^1;$$
$$F_{14} = f_{12}^{12} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^m (l - m + 1) c_{12}^2; \qquad F_{24} = f_{22}^{12} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^{m+1} c_{12}^2;$$

$$F_{31} = f_{11}^{21} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^{m-1} (l - m + 2) c_{12}^1; \qquad F_{32} = f_{12}^{21} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^m c_{12}^1;$$
$$F_{41} = f_{21}^{21} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^m (l - m + 1) c_{21}^2; \qquad F_{42} = f_{22}^{21} = \lambda r^{-(l+2)} Y_{l+1}^{m+1} c_{21}^2;$$

$$F_{11} = f_{11}^{11} = \lambda^2 r^{-(l+3)} Y_{l+2}^{m-1} (l - m + 3)(l - m + 2) d; \qquad F_{22} = f_{22}^{11} = \lambda^2 r^{-(l+3)} Y_{l+2}^{m+1} d;$$
$$F_{21} = F_{12} = f_{12}^{11} = f_{21}^{11} = \lambda^2 r^{-(l+3)} Y_{l+2}^m (l - m + 2) d.$$

Le corpuscule de spin $\hbar$ est caractérisé par les 10 fonctions symétriques en i_1, i_2, $F_{i_1 i_2}$, dépendant des systèmes de trois constantes $a_{11}^{(lm)}$, $a_{22}^{(lm)}$, $a_{\underline{12}}^{(lm)} = (a_{12}^{(lm)} + a_{21}^{(lm)})/2$ pour les solutions singulières, C_{11}, C_{22}, $C_{\underline{12}} = (C_{12} + C_{21})/2$ pour la solution régulière.

On passe de la solution du système propre à la solution correspondante pour le corpuscule en mouvement d'énergie W, de quantité de mouvement p, par la transformation de Lorentz $m_0 c^2 t = W t' - p z'$, $m_0 c^2 z = W z' - p c^2 t'$, d'où

$$r^2 \rightarrow r'^2 = (x' - x'_0)^2 + (y' - y'_0)^2 + \left[\left(\frac{W}{c}\right)(z' - z'_0) - pc(t' - t'_0)\right]^2 / m_0^2 c^2,$$

$$P_0 = e^{\frac{i}{\hbar} m_0 c^2 (t - t_0)} \rightarrow P' = e^{\frac{i}{\hbar}[W(t' - t'_0) - p(z' - z'_0)]}$$

et par la transformation

$$\Phi'_{i_1 i_2}(x', t') = S\Phi_{i_1 i_2}(x', t') = \frac{1}{2 m_0 c}\left[\left(\frac{W}{c} + m_0 c\right) - p[\alpha_3^{(1)} + \alpha_3^{(2)}] + \left(\frac{W}{c} - m_0 c\right)\alpha_3^{(1)}\alpha_3^{(2)}\right]\Phi_{i_1 i_2}(x', t').$$

Aux fonctions d'ondes spinorielles $\Phi_{i_1 i_2}$, correspondent par des combinaisons linéaires les fonctions d'ondes tensorielles $\Phi^A = \sum_{i_1 i_2} (R\alpha_A)_{i_2 i_1} \Phi_{i_1 i_2}$, $(R = i\alpha_2 \alpha_4)$. Dans le cas du corpuscule de spin $\hbar$, on obtient ainsi notamment le potentiel vecteur Φ^0, Φ^1, Φ^2, Φ^3 qui dans le cas particulier où les constantes sont telles que l'on ait $d = 0$ se réduit dans le système propre à

$$\Phi^0 = 0, \qquad \Phi^3 = -2[a_{\underline{12}} r^{-(l+1)} Y_l^m + C_{\underline{12}}]P_0$$
$$\Phi^1 = [r^{-(l+1)}(a_{11} Y_l^{m-1} - a_{22} Y_l^{m+1}) + C_{11} - C_{22}]P_0;$$
$$\Phi^2 = i[r^{-(l+1)}(a_{11} Y_l^{m-1} + a_{22} Y_l^{m+1}) + C_{11} + C_{22}]P_0.$$

Dans le système en mouvement,

$$\Phi'^0(x') = \frac{1}{m_0 c}\left[\frac{W}{c}\Phi^0(x') - p\Phi^3(x')\right]; \quad \Phi'^3 = \frac{1}{m_0 c}\left[\frac{W}{c}\Phi^3(x') - p\Phi^0(x')\right]; \quad \Phi'^1 = \Phi^1; \quad \Phi'^2 = \Phi^2.$$

Le corpuscule de spin 0 (méson pseudoscalaire) est représenté par les fonctions antisymétriques $F_{\underset{\vee}{13}}$, $F_{\underset{\vee}{23}}$, $F_{\underset{\vee}{24}}$, $F_{\underset{\vee}{34}}$, $F_{\underset{\vee}{12}} = 0$ dépendant des constantes $a_{\underset{\vee}{12}}^{(lm)}$ et $C_{\underset{\vee}{12}}$. Les fonctions tensorielles correspondantes se déduisent de l'invariant

$$\Phi^5 = -2i[a_{\underset{\vee}{12}} r^{-(l+1)} Y_l^m + C_{\underset{\vee}{12}}]P_0, \qquad \Phi'^5(x') = \Phi^5(x').$$

CHRONOMÉTRIE. — *Sur la précision du pendule conique.*

Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Joseph Pérès.

1. Le pendule conique se présente, *a priori*, du point de vue chronométrique, comme un dispositif fort intéressant : il permet la *mesure continue* du temps

(*) Séance du 5 avril 1954.

sans toutefois faire intervenir des mécanismes compliqués, délicats et coûteux tels que les échappements mécaniques ou électriques des pendules circulaires. Pour entretenir la rotation continue du pendule, le dernier mobile du rouage porte une rainure dans laquelle s'engage la tige du pendule. Jules Haag a envisagé les conséquences du frottement de la tige dans la rainure sur la précision du dispositif [1]; il a constaté que les variations de marche diurne correspondantes étaient de l'ordre de quelques secondes par jour. Mais *la principale cause de l'imprécision du pendule conique provient des variations inévitables du couple d'entraînement :* c'est ce que je me propose de montrer. J'utiliserai les notations de M. Haag que je rappelle rapidement.

2. Soit Oz la verticale descendante; dans le plan vertical xOz (Ox horizontal) le pendule peut osciller autour de l'axe perpendiculaire Oy. L'axe de symétrie OZ du pendule, dont la masse est m, fait avec Oz un angle θ, le centre de gravité G du pendule est situé sur OZ à la distance a de O. Le plan xOz est entraîné dans une rotation d'axe Oz à la vitesse angulaire ω par le couple Γ qu'exerce la rainure. Soient OX, OY, OZ des axes liés au pendule : OY confondu avec Oy, OX perpendiculaire à OY et OZ; soient A, B, C les moments d'inertie du pendule relatifs à ces trois axes. Le pendule est soumis aux résistances de l'air dont la résultante est supposée être appliquée en G, elle est opposée à la vitesse v de G et elle a pour expression $F(v)$. Le coefficient de frottement de la tige sur la rainure est f, et ε est une quantité comprise entre -1 et $+1$. Les équations différentielles du mouvement sont, en représentant par D et M les quantités $A - C$ et $A\sin^2\theta + C\cos^2\theta$:

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} &M\omega' + \omega\theta' D \sin 2\theta = \Gamma - \frac{F(v)}{v} a^2 \omega \sin^2\theta, \\ &B\theta'' - \omega^2 D \sin\theta\cos\theta = -mga\sin\theta - \frac{F(v)}{v} a^2\theta' + \frac{\varepsilon f \Gamma}{\sin\theta}. \end{aligned}\right.$$

3. Le régime *stable* est défini par $\theta = \theta_0$, $\omega = \omega_0$ qui sont liés à v_0 par les trois relations

$$(2)\quad v_0 = a\omega_0 \sin\theta_0,$$

$$(3)\quad \Gamma = F(v_0)\, a \sin\theta_0,$$

$$(4)\quad mga = \frac{\varepsilon f \Gamma}{\sin^2\theta_0} + \omega_0^2 D \cos\theta_0.$$

Supposons que Γ subisse un accroissement infiniment petit $\Delta\Gamma$ et cherchons l'accroissement correspondant ΔT de la période $T = 2\pi/\omega_0$ de la rotation uniforme du pendule, ou mieux la variation de marche diurne :

$$M = 86\,400 \frac{\Delta T}{T} = -86\,400 \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0}$$

consécutive.

---

(1) J. Haag, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1234.

Pour ce, différentions logarithmiquement les relations (2), (3) et (4). Dans la dernière nous négligerons le couple de frottement constant $\varepsilon f \Gamma$ devant le couple d'entraînement $\omega_0^2 D$. Nous obtenons

$$\frac{\Delta v_0}{v_0} = \frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} + \operatorname{cotg}\theta_0\,\Delta\theta_0, \qquad \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma} = v_0\frac{F'(v_0)}{F(v_0)}\frac{\Delta v_0}{v_0} + \operatorname{cotg}\theta_0\,\Delta\theta_0$$

et

$$\Delta\theta_0 = \frac{2\,\Delta\omega_0}{\omega_0}\operatorname{cotg}\theta_0.$$

En éliminant entre ces relations : $\Delta\theta_0/\theta_0$ et $\Delta v_0/v_0$ nous obtenons aisément :

$$\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} = \frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}\,\frac{\operatorname{tg}^2\theta_0}{2 + \dfrac{v_0 F'(v_0)}{F(v_0)}(2 + \operatorname{tg}^2\theta_0)}.$$

4. Pratiquement on peut admettre pour la fonction $F(v)$ les deux lois suivantes :

a. $F(v) = kv$ (k = const.) lorsque la vitesse de rotation autour de Oz est lente, la marche diurne correspondante est

$$M_1 = -86\,400\,\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}\,\frac{\operatorname{tg}^2\theta_0}{4 + \operatorname{tg}^2\theta_0};$$

b. $F(v) = kv^2$ si la vitesse de rotation est plus rapide (cas habituel) la marche diurne est alors donnée par

$$M_2 = -43\,200\,\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma}\,\frac{\operatorname{tg}^2\theta_0}{2 + \operatorname{tg}^2\theta_0}.$$

Les valeurs numériques de M_1 et M_2 évaluées en secondes par jour pour $(\Delta\Gamma/\Gamma) = -(1/100)$ sont indiquées par le tableau ci-dessous en fonction de θ_0.

θ_0	10°.	20°.	30°.	40°.	50°.	60°.	70°.	80°.	90°.
M_1	6,65	27,6	66,5	130	227	371	565	770	864
M_2	6,60	26,8	61,7	112	180	259	340	406	432

Ainsi pour une variation relative de couple de 1/100ᵉ et pour une amplitude θ_0 de 30° la variation de marche est de l'ordre de 1 mn par jour. Or en raison de l'épaississement des huiles, de l'affaiblissement du ressort au cours de son déroulement ou au cours du temps, de l'encrassement du rouage, etc. il est légitime d'admettre des variations de couple de l'ordre du dixième, ce qui avec l'amplitude précédente correspondrait à des variations de marche de 10 mn par jour. On remarquera également que les variations de marche sont d'autant plus grandes que la vitesse de rotation du pendule autour de l'axe vertical est plus faible [loi $F(v) = kv$] et que l'amplitude de régime θ_0 est plus grande.

On peut donc conclure de ce qui précède que *la précision du pendule conique est fort médiocre : de l'ordre du centième en valeur relative* (la précision d'une pendule d'observatoire est ordinairement de 10^{-8}) et qu'en conséquence ce dispositif ne présente, malgré sa simplicité, aucun intérêt pour les mesures du temps sur une longue période.

SEMI-CONDUCTIBILITÉ. — *Sur la théorie de l'effet photomagnétomécanique.* Note (*) de MM. **Pierre Aigrain** et **Olivier Garreta**, présentée par M. Jean Cabannes.

Une expression de la force photodiamagnétique sur un semi-conducteur est donnée. Un nouvel effet, l'effet photomagnétomécanique, consistant en l'apparition d'un couple dans un champ homogène est prévu et calculé.

Dans une Note précédente Aigrain et Bulliard [1], [2] ont donné une théorie de l'effet photomagnétoélectrique. Si la surface d'un semi-conducteur est éclairée en présence d'un champ magnétique, il apparaît une tension perpendiculaire au champ.

Cette d. d. p. est due à la présence de courants superficiels de porteurs des deux types qui sont proportionnels à $\vec{H} \wedge \vec{n}$ ($\vec{n}$ vecteur normal à la surface éclairée). Si le spécimen est isolé ces courants sont compensés par des courants de retour répartis quasi uniformément à l'intérieur du spécimen. En conséquence, ces courants ne coïncidant pas dans l'espace, il doit apparaître des efforts mécaniques. En particulier, un effet de photodiamagnétisme (force agissant sur un spécimen éclairé dans un champ magnétique inhomogène) a été prévu très qualitativement par Frenkel [3] et Aigrain et Bulliard [4], mais nous allons voir que des effets d'un ordre supérieur (couple dans un champ même homogène) existent, qui n'avaient pas été prévus jusqu'ici.

Nous ferons pour nos calculs les hypothèses suivantes :

1° Le specimen est un cylindre de longueur grande devant ses dimensions transversales, l'origine des coordonnées cartésiennes est prise au centre de gravité du cylindre, Oz parallèle à l'axe.

2° Le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du cylindre et admet yOz comme plan de symétrie. De plus, il est de la forme $H = H_0(1 + kx)$ ou $kx \ll 1$ dans la région qui nous intéresse.

3° Nous supposons le coefficient d'absorption des photons infiniment grand.

Dans ces conditions la force résultante sur les courants superficiels s'écrit

$$\vec{F}_1 = 2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma + \beta D}\,h\int_{L}(1 + 2kx)\left(\vec{H}_0 \wedge \vec{H}_0 \wedge \vec{n}\right)L(\theta)\,dl$$

(*) Séance du 5 avril 1954.

(1) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 595.

(2) Bulliard; *Thèse*, 1953.

(3) *Phys. Zeits. für Sov. Union* 5, 1935, p. 185.

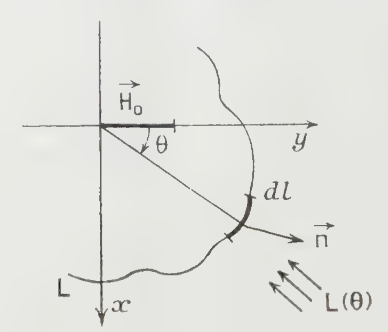
(4) *J. Soc. franç. Phys., Compte rendu* de la séance d'avril 1953 (décembre 1953).

et sur les courants de retour, distribués uniformément dans la masse

$$\vec{F}_2 = 2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma+\beta D}\,h\int_L (1+kx)\left(\vec{H}_0 \wedge \vec{H}_0 \wedge \vec{n}\right) L(\theta)\,dl$$

avec

$L(\theta)$, nombre de photons par centimètre carré et par seconde;
h, hauteur du spécimen;
e, charge de l'électron;
σ, coefficient de recombinaison en surface;
D, coefficient de recombinaison en volume;
μ, mobilité « ambipolaire » $[= 2\mu_p\mu_n/(\mu_p+\mu_n)]$;



Tous calculs faits, il vient pour la force résultante totale (photodiamagnétisme) :

$$\vec{F} = \vec{F}_x = k.2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma+\beta D}\,hH_0^2\int_L L(\theta)\,x\,dy.$$

Mais même dans un champ homogène ($k=0$), il apparaît un couple de valeur

$$\Gamma = 2\frac{\mu}{c}\,\frac{eD}{\sigma+\beta D}\,hH_0^2\int_L L(\theta)\,y\,dy$$

qui n'avait pas encore été prévu.

Nous nous sommes limités aux termes de premier ordre dans chaque cas. En prenant le cas d'un cylindre de germanium de 2 cm de haut et de 0,5 cm de diamètre éclairé sur le quart de sa surface avec $L = 5.10^{17}$ photons/cm²/s, les autres constantes étaient celles données dans une Note précédente de Aigrain et Bulliard ([5]), il vient pour $H_0 = 6000$ gauss $\Gamma = 0,25$ dynes/cm, valeur parfaitement mesurable.

Dans le cas où la photorésistance est importante, les résultats doivent être multipliés par R/R_0 (R, résistance entre les extrémités pour le spécimen éclairé, R_0 pour le spécimen dans l'obscurité). En particulier si, comme pour le

([5]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 672.

diamant, il n'y a que de la photoconductivité ($R_0 = \infty$); il n'y aura plus ni force ni couple.

Une prochaine publication donnera les résultats expérimentaux obtenus sur le Germanium.

MAGNÉTISME. — *Susceptibilités magnétiques principales d'un cristal de sidérose et du fluorure manganeux.* Note de MM. **Henri Bizette** et **Belling Tsai**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Sur les figures 1 et 2 se trouvent tracées respectivement, en fonction de la température, entre les températures de l'hélium liquide et la température ordinaire, d'une part les susceptibilités magnétiques principales, rapportées à un gramme, d'un cristal de sidérose provenant du gisement de Saint-Pierre-d'Allevard (renfermant environ 73,8 % de CO_3Fe), d'autre part les susceptibilités principales molaires du fluorure manganeux. Ces dernières ont été mesurées sur un petit bloc d'aiguilles, d'environ un centimètre de longueur, placées parallèlement les unes aux autres.

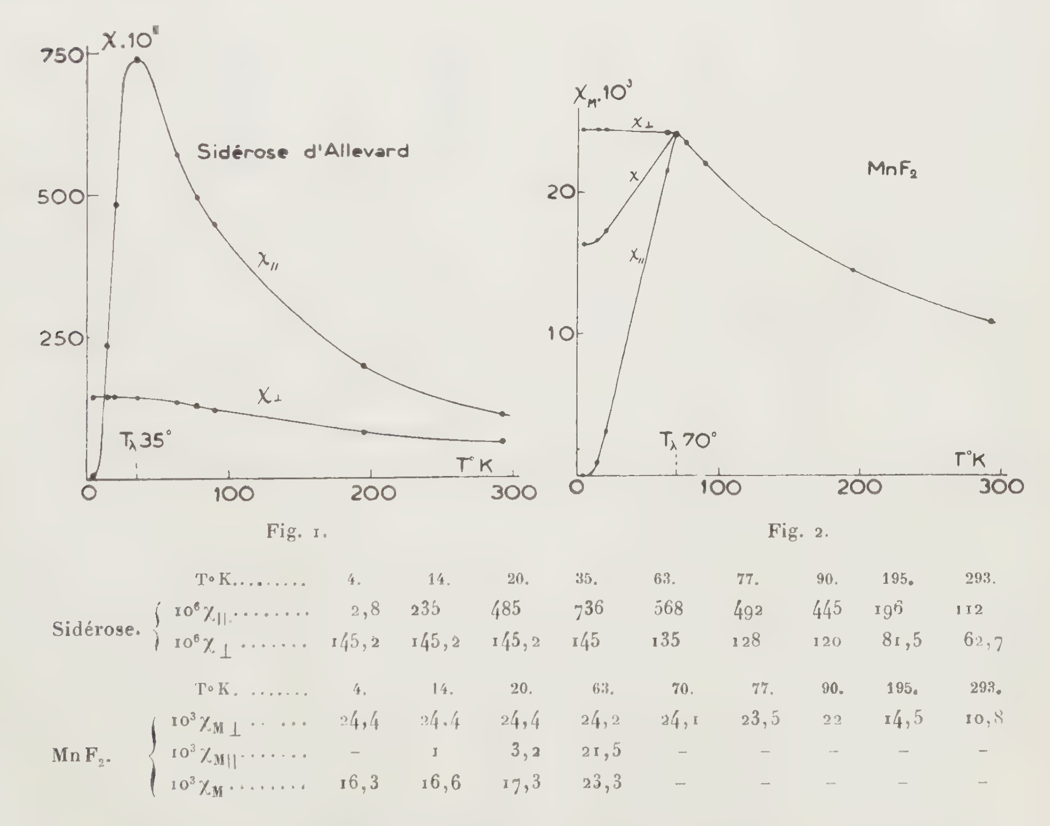


Fig. 1.

Fig. 2.

Sidérose.	T°K	4.	14.	20.	35.	63.	77.	90.	195.	293.
	$10^6\chi_{\parallel}$	2,8	235	485	736	568	492	445	196	112
	$10^6\chi_{\perp}$	145,2	145,2	145,2	145	135	128	120	81,5	62,7

MnF_2.	T°K	4.	14.	20.	63.	70.	77.	90.	195.	293.
	$10^3\chi_{M\perp}$	24,4	24,4	24,4	24,2	24,1	23,5	22	14,5	10,8
	$10^3\chi_{M\parallel}$	–	1	3,2	21,5	–	–	–	–	–
	$10^3\chi_M$	16,3	16,6	17,3	23,3	–	–	–	–	–

1° Les courbes représentant la susceptibilité parallèle à l'axe du cristal (rhomboédrique dans le cas de la sidérose, quadratique dans le cas de MnF_2)

sont tangentes à l'origine à l'axe des températures et rectilignes dans un grand intervalle de température, de 10 à 24°K pour la sidérose ($T_\lambda = 35$°K), de 20°K jusqu'à la température du point de transition pour MnF_2($T_\lambda = 70$°K). Elles ne peuvent être confondues avec un arc de parabole aux très basses températures ([1]). Dans le cas de la sidérose $\chi_{\parallel}$ est proportionnelle au pouvoir rotatoire magnétique suivant l'axe mesuré par J. Becquerel ([2]).

2° La susceptibilité perpendiculaire à l'axe est au-dessous de T_λ quasi indépendante de la température; on peut néanmoins noter une très légère diminution de $\chi_{\parallel}$ quand la température croît de 0 à T_λ (*Voir* tableau).

3° Dans le cas de MnF_2, les mesures, effectuées par la méthode de Curie dans des champs variant entre 5 000 et 23 000 Oe, n'ont fait apparaître aucune variation des susceptibilités en fonction du champ. La susceptibilité moyenne $\chi = (\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})/3$, mesurée sur une poudre dont les grains avaient été immobilisés dans de la paraffine, est également indépendante du champ. Elle est, entre 0 et 4°K, égale aux deux tiers de la susceptibilité $\chi_{\perp}$. La variation de χ en fonction de H que nous avions précédemment signalée ([3]) et qui avait été également indiquée par de Haas, Schultz et Mlle Koolhass ([4]) est vraisemblablement due pour la plus grande partie à l'orientation de la poudre par le champ magnétique.

Les valeurs au-dessous de T_λ de $\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ que l'on peut déduire de nos résultats sont en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de M. Griffel et J. Stout ([5]). Par contre, nos résultats expérimentaux diffèrent notablement des valeurs de $\chi_{\perp}$ et $\chi_{\parallel}$ que ces auteurs ont déduites de leurs mesures et de celles de de Haas, Schultz et Mlle Koolhaas.

4° Dans le cas du carbonate ferreux, on peut admettre qu'au-dessous de T_λ, par suite d'un échange indirect par l'intermédiaire des anions CO_3^{--}, les moments magnétiques de deux ions ferreux Fe^{++} séparés par un anion CO_3^{--} tendent à se coupler antiparallèlement suivant l'axe du cristal, et que, par suite d'une interaction directe et positive entre les ions Fe^{++} voisins, il se produit une coordination entre les 4 sous-réseaux en lesquels on peut subdiviser le réseau primitif, les plans renfermant les ions ferreux, perpendiculaires à l'axe ternaire, s'aimantant alternativement en sens opposé.

([1]) Les théories qui font intervenir les ondes de spin conduisent, dans le cas d'une substance antiferromagnétique dont les cations forment un réseau cubique simple, à une susceptibilité $\chi_{\parallel}$ proportionnelle à T^2 au voisinage du zéro absolu, devenant approximativement linéaire quand la température croît.

J. Ziman, *Proc. Phys. Soc.*, **65 A**, 1952, p. 540; R. Kubo, *Phys. Rev.*, **87**, 1952, p. 87; J. Tessman, *Phys. Rev.*, **88**, 1952, p. 1132.

([2]) J. Becquerel et de Haas, *Leiden Com. Suppl.*, n° **81** aux n° **241-252**, p. 1.

([3]) H. Bizette et B. Tsaï, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 119.

([4]) *Physica*, **7**, 1940, p. 57.

([5]) *J. Chem. Phys.*, **18**, 1950, p. 1456.

LUMINESCENCE. — *La luminescence de la silice vitreuse en fonction de la température*. Note de M. **Vittorio Garino-Canina**, présentée par M. Charles Mauguin.

La silice vitreuse obtenue par fusion du quartz présente toujours, en ce qui concerne sa transparence aux rayons ultraviolets et visibles, des propriétés qui sont assez voisines de celles du quartz. Cependant, on constate, entre 2300 et 2600 Å, la présence d'une bande d'absorption qui a son maximum vers 2420 Å (*fig.* 1), ce maximum, étant compris entre 0,15 et 0,3 (densités optiques par centimètre), varie selon l'échantillon considéré. Cette absorption est due, vraisemblablement, à la présence d'une impureté métallique.

L'énergie absorbée dans cette région spectrale est réémise en partie, sous forme de rayonnement de luminescence.

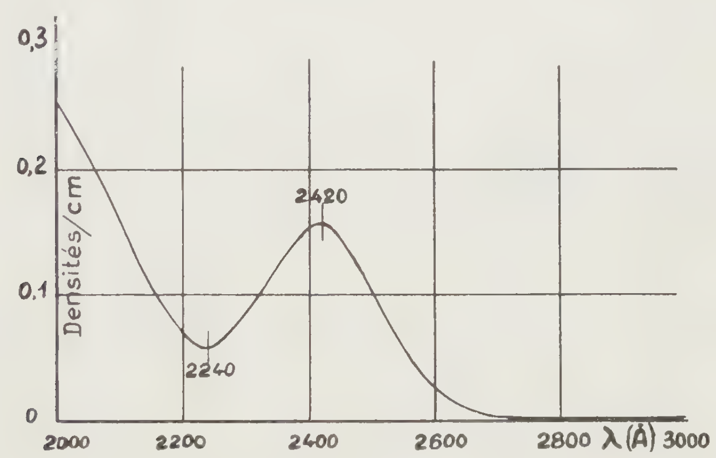


Fig. 1. — Courbe d'absorption de la silice vitreuse.

Nous avons étudié ce phénomène en utilisant comme source excitatrice une lampe à vapeur de mercure basse pression dont l'émission est particulièrement intense à 2537 Å, longueur d'onde qui tombe encore dans la région d'absorption; la lumière émise a été étudiée au moyen d'un spectrographe en quartz.

Dans ces conditions, la radiation émise par luminescence, se compose en général de deux bandes bien séparées, ayant leur maximum, la première à 2800 Å (bande α), la deuxième à 3960 Å environ (bande β). Ceci est vrai à la température ambiante. Si l'on étudie le rayonnement émis quand l'échantillon est porté à des températures plus élevées que la température ambiante, on trouve que ces bandes varient d'intensité et parfois de forme.

La bande α diminue toujours d'intensité pour s'annuler pratiquement vers 300-400° C.

L'évolution thermique de la bande β dépend au contraire du mode de

fabrication du verre de silice, c'est-à-dire des conditions physico-chimiques dans lesquelles la fusion a lieu.

Pour une certaine catégorie de silices vitreuses l'évolution thermique de la bande β est analogue à celle de la bande α (*fig.* 2) : l'intensité décroît simplement avec la température (ceci est un phénomène classique pour les corps fluorescents et il est interprété d'une façon assez satisfaisante par la théorie).

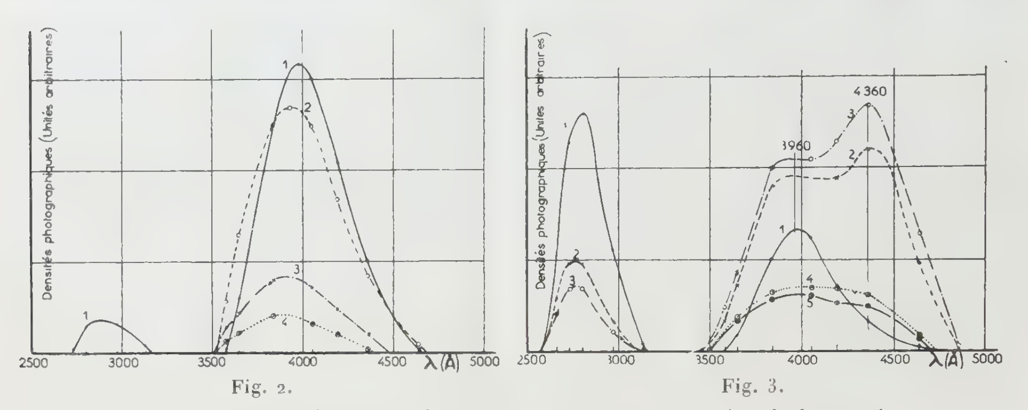


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — Luminescence d'un échantillon de silice vitreuse en fonction de la température. *Ordonnées :* Densités optiques mesurées sur la plaque photographique du microphotomètre, en unités arbitraires. *Courbe* 1 : 18° C. *Courbe* 2 : 270° C. *Courbe* 3 : 470° C. *Courbe* 4 : 580° C.

Fig. 3. — Luminescence d'un deuxième échantillon de silice vitreuse en fonction de la température. *Ordonnées :* Densités optiques mesurées sur la plaque photographique du microphotomètre, en unités arbitraires. *Courbe* 1 : 18° C. *Courbe* 2 : 210° C. *Courbe* 3 : 270° C. *Courbe* 4 : 540° C. *Courbe* 5 : 580° C.

Une autre catégorie de silices vitreuses présente en général une bande β qui évolue différemment : il y a dédoublement de la bande avec apparition d'un nouveau maximum à 4360 Å (*fig.* 3). Tout se passe comme si une deuxième bande β″ ayant son maximum à 4360 Å et présentant une évolution thermique dans laquelle l'intensité croît avec la température, existait à côté d'une bande β′ ayant son maximum à 3960 Å. Les courbes des figures 2 et 3 expriment ces résultats. (On trouve des résultats analogues dans l'étude des corps fluorescents : cette croissance de l'intensité émise avec la température n'est en général pas très bien expliquée par la théorie.)

Nous pensons que les conditions dans lesquelles on fond le quartz peuvent influer sur le mode d'association des impuretés avec la silice, ceci pourrait expliquer les différences qu'on a trouvées dans des échantillons de silice vitreuse de fabrications différentes.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Source d'ions hélium deux fois ionisés.* Note (*) de MM. **Richard Geller** et **François Prevot**, présentée par M. Francis Perrin.

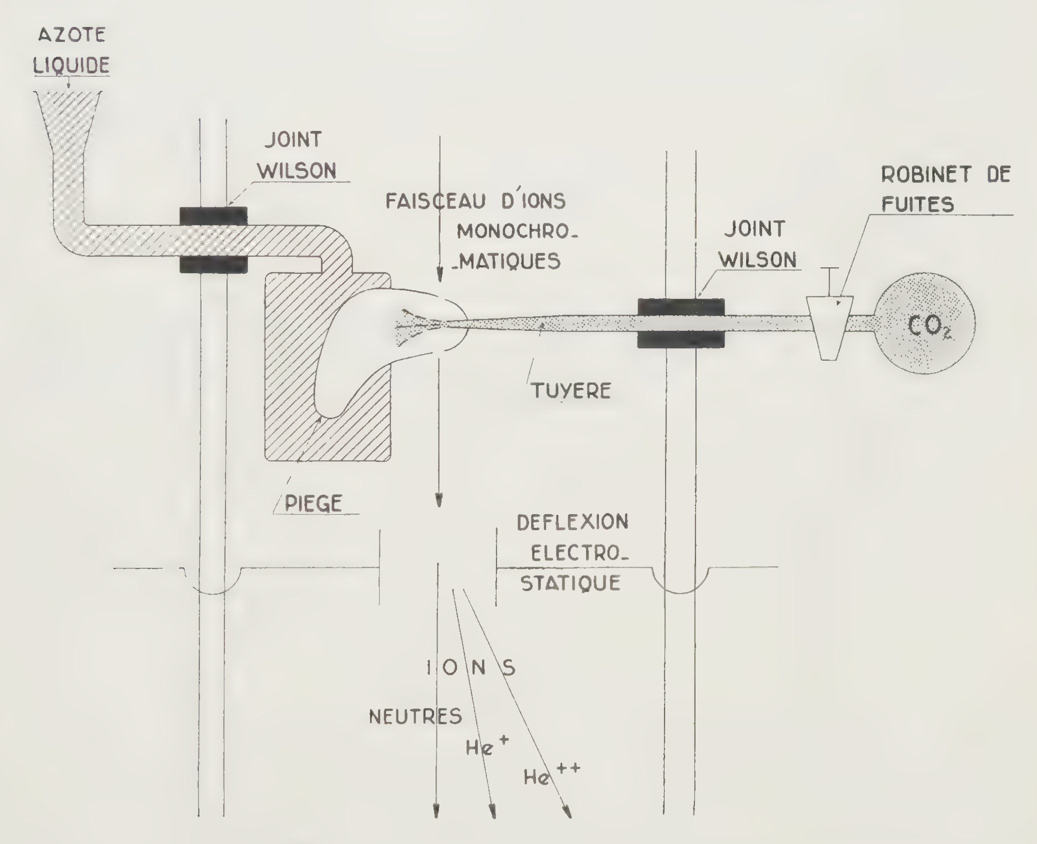
Nous avons obtenu un faisceau intense de particules α (He^{++}) en vue de

(*) Séance du 5 avril 1954.

l'utilisation dans un accélérateur électrostatique, par une méthode d'échange de charges ([1]).

Un faisceau He^+ focalisé, fourni par une source d'ions du type Philips, est accéléré par un petit Van de Graaff, dans un tube où règne une pression de 3.10^{-5} mm Hg, jusqu'à une énergie variant de 200 à 500 keV.

Ce faisceau traverse alors une lame gazeuse dont on peut faire varier la pression sensiblement de 10^{-3} à 1 mm Hg. Les ions He^+ subissent des chocs avec les atomes de la lame gazeuse. Il se produit une suite de captures et de pertes d'électrons qui aboutissent à un équilibre entre He, He^+ et He^{++}, fonction de l'énergie des particules incidentes et de la densité de la lame gazeuse.



Le dispositif à lame gazeuse comporte une fuite réglable qui admet du gaz carbonique, sous une pression plus ou moins forte, dans une tuyère d'où il est injecté dans le vide par une embouchure plate. Immédiatement après l'impact du faisceau, le gaz est condensé dans un piège à azote liquide placé lui-même dans le vide.

([1]) F. Prevot, *Une méthode de production des particules α*, Rapport Commissariat à l'Énergie Atomique, nº 188, juillet 1953.

Ce procédé permet d'obtenir une nappe importante de gaz, de densité réglable, parfaitement localisée et renouvelée en permanence sans pour autant augmenter la pression résiduelle dans le tube accélérateur. Par ailleurs, il ne semble pas apporter de limitation quelconque à l'intensité du faisceau ionique. Dans les conditions actuelles, un fonctionnement satisfaisant a pu être assuré pendant plusieurs heures.

Des résultats semblables ont été obtenus en utilisant, au lieu de gaz carbonique, la vapeur de paradichlorobenzène et, comme condenseur, un piège rempli de glace, ce qui présente l'avantage de simplifier l'alimentation en gaz du système. Plus généralement, toute vapeur non corrosive et facilement condensable se prête à l'opération.

L'énergie des ions He^{+} et He^{++} étant la même, il suffit d'une déflexion électrostatique pour séparer les particules de charges différentes lorsqu'elles émergent de la lame gazeuse et observer leur présence par impact sur une cible de quartz.

Trois spots lumineux sont visibles :

a. le faisceau neutre;

b. le faisceau He^{+};

c. le faisceau He^{++}.

L'intensité des faisceaux He^{+} et He^{++} a été mesurée à l'aide d'une cible mobile, protégée contre l'émission des électrons secondaires. Le tableau suivant montre en fonction de l'énergie, les intensités de He^{+} et He^{++} après échanges de charges dans la vapeur de CO_2.

Énergie des ions (keV).	$i(He^{+})$ (μA).	$i(He^{++})$ (μA).	$\frac{i(He^{++})}{i(He^{+})}$.
200	15	2	0,13
300	30	7	0,23
380	25	9	0,36
470	20	9	0,45
500	22	12	0,55

Les valeurs du rapport des intensités sont en accord avec celles trouvées dans d'autres gaz [2] [3] et pour des feuilles métalliques [4].

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'emploi du courant électrique en qualité de réactif dans des dosages potentiométriques.* Note (*) de M. **Eugène Lewartowicz**, présentée par M. Eugène Darmois.

Le dosage potentiométrique d'un oxydant ou d'un réducteur consiste,

---

(2) E. Snitzer, *Phys. Rev.*, 89, n° 6, p. 1237.

(3) Bittner, Herb, Moffat, Weinman, *Bull. Amer. Physical Soc.*, 29, n° 1, p. 32.

(4) G. A. Dissanaike, *Phil. Mag.*, 44, n° 357, p. 1051.

(*) Séance du 5 avril 1954.

comme on le sait, à suivre les variations du potentiel d'une électrode inattaquable (platine par exemple) placée dans la solution examinée, variations qui résultent des additions successives de quantités connues d'un réactif approprié. Les réactions d'oxydoréduction n'étant souvent que de simples échanges d'électrons, on peut envisager l'emploi du courant électrique pour remplacer un réactif titré.

En effet, si l'on place une solution oxydée dans le compartiment cathodique d'une cellule d'électrolyse et si l'on fait passer le courant électrique dans des conditions telles que, d'une part, le rendement de la réduction soit toujours égal à 100 % et que la diffusion et la migration à travers le diaphragme séparant les deux compartiments soient, d'autre part, négligeables, la quantité d'électricité, Q, débitée pour transformer entièrement l'oxydant en réducteur nous indique, par la loi de Faraday, la concentration équivalente, initiale de l'oxydant : $\gamma = Q/\mathcal{F}V$.

On peut, dans le cas des systèmes réversibles, tels que Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3}, quinone/hydroquinone, obtenir un rendement de 100 % ([1]) aussi bien sur la cathode que sur l'anode, si l'on prend soin d'agiter la solution et de ne pas dépasser la densité limite de courant, I^{∞}, due à l'appauvrissement de la solution au voisinage de l'électrode. Pour empêcher la diffusion entre les deux compartiments, il suffit de choisir une paroi de séparation de faible porosité. La migration des ions considérés à travers cette paroi peut être rendue négligeable par l'utilisation d'un grand excès d'un électrolyte servant au transport de l'électricité, mais ne participant pas à la réaction sur l'électrode.

La présence d'un excès d'électrolyte étranger a, en outre, pour effet de stabiliser la force ionique de la solution, qui ne dépend alors pratiquement plus du rapport du réducteur à l'oxydant, rapport variable au cours de l'électrolyse. Dans ces conditions, il est possible d'appliquer aux concentrations l'expression du potentiel d'oxydoréduction :

$$E = E'_0 + \frac{RT}{\nu\mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{(Ox)}{(Red)}. \tag{1}$$

Dans cette formule, ν représente le nombre d'électrons échangés dans la réaction $Ox + \nu\theta \rightleftharpoons Red$ et E'_0, le potentiel normal, apparent, d'oxydoréduction.

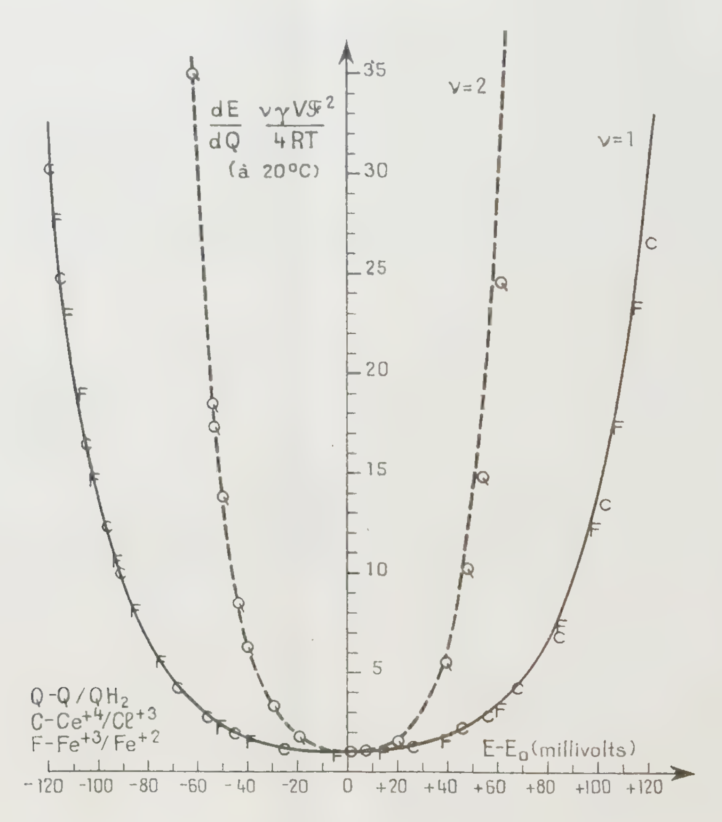
Nous avons étudié de nombreuses solutions de composition connue, préparées dans SO_4H_2N avec des systèmes Fe^{+3}/Fe^{+2}, Ce^{+4}/Ce^{+3} et quinone/hydroquinone, la somme des concentrations $(Ox) + (Red)$ étant inférieure à 0,002 N. Nous avons trouvé que, dans ces conditions, la formule (1) se vérifie avec une grande précision.

Si l'on considère donc, en partant d'une solution entièrement oxydée, une suite de réductions cathodiques effectuées dans les conditions décrites, on

---

([1]) E. Lewartowicz, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 573.

constate que les variations successives, ΔE, du potentiel d'oxydoréduction, provoquées par le passage de la même quantité d'électricité, ΔQ, deviennent d'autant plus faibles que la concentration du réducteur formé s'approche davantage de la concentration de l'oxydant restant. Cette variation du potentiel passe par un minimum lorsque $(\mathrm{Red}) = (\mathrm{O}x)$, puis elle augmente progressivement.



En effet, si l'on dérive par rapport à $(\mathrm{O}x)$ la fonction

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}'_0 + \frac{\mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}} \operatorname{Log} \frac{(\mathrm{O}x)}{\gamma - (\mathrm{O}x)},$$

on obtient

$$(2) \qquad \frac{d\mathrm{E}}{d(\mathrm{O}x)} = \frac{\mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}} \left[\frac{1}{(\mathrm{O}x)} + \frac{1}{\gamma - (\mathrm{O}x)} \right].$$

Il est facile de constater que $d\mathrm{E}/d(\mathrm{O}x)$ prend, pour $(\mathrm{O}x) = (\gamma/2)$, une valeur minimum égale à $4\mathrm{RT}/\nu\mathcal{F}\gamma$. Il en est de même en ce qui concerne la fonction

$$(3) \qquad \frac{d\mathrm{E}}{d\mathrm{Q}} = \frac{\mathrm{RT}}{\nu\mathcal{F}^2\gamma\mathrm{V}} \, \frac{\left[1 + e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{\mathrm{RT}}(\mathrm{E}-\mathrm{E}'_0)}\right]^2}{e^{\frac{\nu\mathcal{F}}{\mathrm{RT}}(\mathrm{E}-\mathrm{E}'_0)}},$$

dont la valeur minimum, pour $\mathrm{E} = \mathrm{E}'_0$, est égale à $4\mathrm{RT}/\nu\mathcal{F}^2\gamma\mathrm{V}$. Pour compléter notre raisonnement, il suffit d'assimiler ΔE à $d\mathrm{E}$ et ΔQ à $d\mathrm{Q}$.

Ainsi, en déterminant le minimum de la courbe de variation de $\Delta E/\Delta Q$ en fonction de E, on obtient la valeur de E'_0 et, à partir de la quantité d'électricité, Q, permettant d'atteindre ce potentiel, on calcule la concentration globale du système $\gamma = 2Q/\mathcal{F}V$.

Comme on le voit sur la figure, les courbes sont très aplaties au voisinage de leur minimum. On peut augmenter la précision dans la détermination de E'_0 si l'on cherche graphiquement l'axe de symétrie de la courbe expérimentale complète.

La difficulté principale de cette méthode de dosage est d'assurer le rendement théorique de l'oxydation ou de la réduction considérée. Pour cela il est indispensable de maintenir le potentiel de l'électrode dans des limites telles qu'aucune réaction accessoire ne puisse se produire. Pour des solutions préparées dans SO_4H_2N, il suffit que le potentiel de l'anode, mesuré par rapport à un demi-élément à calomel saturé, reste toujours inférieur à $+1,5$ V; de même, dans le cas de la cathode, le potentiel ne doit jamais descendre au-dessous de $-0,25$ V. Ces deux valeurs correspondent respectivement à l'apparition de l'oxygène sur l'anode et de l'hydrogène sur la cathode.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Relations entre les structures fibreuses des copeaux d'usinage déterminées par rayons X et le mécanisme de déformation dans la coupe des métaux.* Note de MM. **Paul Bastien** et **Michel Weisz**, présentée par M. Albert Portevin.

On a reconnu depuis longtemps ([1]) que les copeaux d'usinage présentaient, à l'échelle micrographique, une structure fibreuse très marquée. Les auteurs se sont proposé l'étude de cette structure à l'échelle du réseau cristallin. Utilisant les méthodes classiques, ils ont pu montrer que la grande majorité des cristaux d'un copeau d'usinage obtenu dans des conditions normales de coupe orthogonale, avaient un axe cristallographique déterminé $\langle uvw \rangle$ suivant un vecteur $\vec{F}$ que l'étude micrographique et l'analyse des deux composantes de l'effort de coupe F_c et F_T ont permis d'identifier à l'effort résultant. On a constaté que cette structure n'était pas de révolution et que l'anisotropie de l'écoulement plastique dans la coupe imposait une condition supplémentaire à savoir qu'un plan $\{hkl\}$ était également orienté parallèlement au plan de cisaillement, ainsi que l'indique la figure 1. Ce plan $\{hkl\}$ est d'ailleurs un plan de glissement actif du système cristallin envisagé. Les directions de glissement de ce plan sont symétriques par rapport au plan vertical ZOY qui contient la résultante générale des efforts et l'écoulement résultant O'M (*fig.* 2) s'obtient par simple composition vectorielle. Ce type d'orientation peut être défini par la notation $\langle uvw \rangle \{hkl\}$.

([1]) A. Portevin et P. Bastien, *Revue de Métallurgie*, 38, 1941, p. 165.

Cas des métaux cristallisant dans le système de cubes à corps centré (*c. c. c.*). — On a étudié six structures d'aciers ordinaires au carbone, d'aciers au soufre et d'aciers au chrome-molybdène. Dans tous les cas, la structure fibreuse principale est $\langle 111 \rangle \{110\}$. Une structure $\langle 100 \rangle$ très faible a été décelée correspondant, d'après Boas et Schmidt ([2]), à l'activité des plans de glissement $\{112\}$ et $\{123\}$.

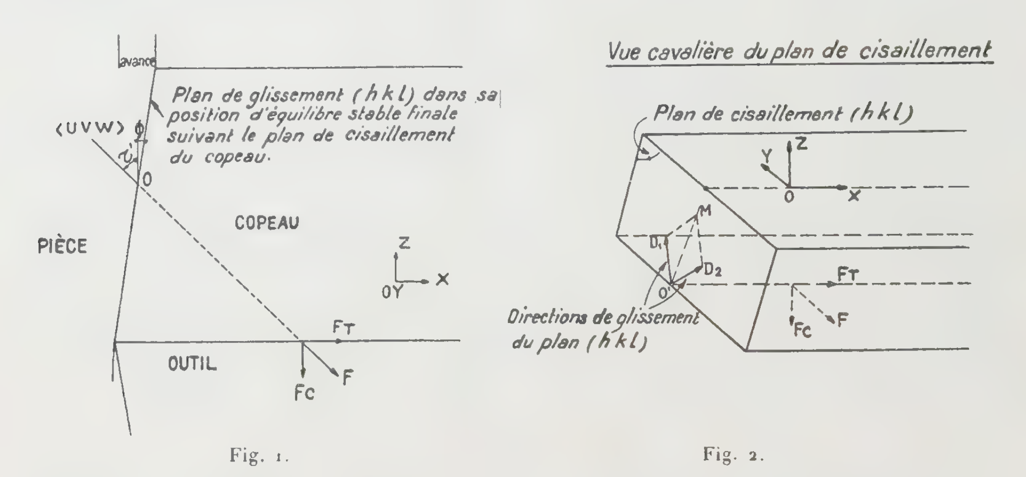


Fig. 1. Fig. 2.

Cas des métaux cristallisant dans le système de cubes à faces centrées (*c. f. c.*). — On a étudié une austénite 18/10 et un alliage d'aluminium à 5 % de magnésium. Dans les deux cas, on a l'orientation $\langle 110 \rangle \{111\}$.

Discussion des résultats. — Dans les cas envisagés, on aboutit à des structures classiques de compression auxquelles une direction de l'écoulement plastique a été imposée. Cette structure n'est évidemment pas parfaite : d'une part, la désorientation de $\langle uvw \rangle$ par rapport à $\vec{F}$ peut atteindre 15°; d'autre part, l'amplitude de la variation autour de la position majeure $\langle uvw \rangle \{hkl\}$ ne dépasse pas 50°.

Si l'on examine le mécanisme d'orientation à la lumière des théories actuelles ([2]), ([3]), ([4]), ([5]), on voit que la position finale $\langle uvw \rangle \{hkl\}$ est la plus stable vis-à-vis du système de contraintes appliqué.

Interprétation des résultats. — Ces résultats expérimentaux nouveaux permettent de montrer que le schéma de la coupe habituellement considérée comme un glissement simple de plans ne peut être qu'une première approximation, car il ne saurait donner lieu à une orientation privilégiée des cristaux. Ils conduisent à admettre que le métal ne doit pas se comporter comme le corps

---

([2]) W. Boas et E. Schmidt, *Zeit. tech. Physik*, 12, 1931, p. 71.

([3]) Barret, *Trans.* A. I. M. E., 1938, octobre, p. 296.

([4]) Taylor, *Journal Institute of Metals*, 62, 1938, p. 307.

([5]) Pickos et Mathewson, *Journal Institute of Metals*, n° 5, 1938, p. 555.

idéal des théories de la plasticité, c'est-à-dire ne consolidant pas au cours de la déformation, comme l'ont admis certains auteurs ([6]), ([7]) et ceci malgré les grandes vitesses de déformation mises en jeu.

Ils permettent enfin de relier les trois variables essentielles du phénomène de coupe Φ, τ, α par la relation

$\Phi + \tau' = 54°44'$ pour les métaux c. f. c. : angle de l'axe [111] avec le plan (110);

$\Phi + \tau' = 54°44'$ pour les métaux c. c. c. : angle de l'axe [110] avec le plan $(11\bar{1})$.

avec

$$\tau' = \tau - \alpha, \qquad \operatorname{tg} \tau' = \frac{F_T}{F_C}$$

Φ, angle du plan limite où la déformation a acquis le caractère stable défini par la figure 1; τ, angle de frottement; α, pente d'affutage.

Cette relation très générale n'est vraie en toute rigueur que dans le cas idéal où *tous* les cristaux sont dans la disposition $<uvw>\{hkl\}$ définie plus haut. Elle constitue une bonne approximation pour les cas pratiques de coupe où l'écrouissage est suffisant pour orienter *un grand nombre* de cristaux autour de cette position idéale, ainsi qu'il ressort de l'examen de nos résultats et de ceux de la littérature. L'intérêt de cette formule est davantage de donner une base physique nouvelle à l'étude d'un problème dont les solutions actuelles, basées sur des principes différents, ([8]), ([9]) ne semblent pas complètement satisfaisantes et générales, que d'être *numériquement* exacte.

CHIMIE THÉORIQUE. — *A propos des fonctions du champ « self consistent » dans le cas du* trans-*butadiène*. Note de M. **Carl Moser**, présentée par M. Louis de Broglie.

J. Pople ([1]) a récemment donné les formules générales donnant les fonctions d'onde du champ « self consistent » (S. C. F.) dans le cadre d'une nouvelle approximation empirique. Il a donné explicitement les orbitales S. C. F. pour la configuration correspondant à l'état fondamental du butadiène en utilisant les valeurs des énergies de résonance et de compression pour déterminer la valeur de l'une des intégrales.

Nous avons discuté le spectre ultraviolet du *trans*-butadiène selon un mode

---

([6]) Drucker, *Journal of Applied Physics*, nov. 1949.

([7]) Lee Shaeffer, *Journal of Applied Mechanics*, 18, n° 4, 1951, p. 405.

([8]) Mc Shaw, N. H. Cook et T. Finnie, *Transactions of the* A. S. M. E., 75, n° 2, 1953, p. 273.

([9]) R. Hill, *The Mathematical theory of plasticity*, Oxford University Press., p. 209.

([1]) *Transactions Faraday Society*, 49, 1953, p. 1375.

d'approximation voisin ([2]), ([6]). La principale différence entre la méthode que nous avons utilisée et celle de R. Pariser et R. Parr ([2]) est petite et consiste en l'omission des atomes d'hydrogène. Dans notre calcul une valeur issue du spectre a été introduite en vue du calcul d'une des intégrales.

Selon ce cadre on a calculé la fonction d'onde S. C. F. pour la configuration fondamentale du *trans*-butadiène et trouvé :

$$(1)\quad \begin{cases} \Phi_1 = 0,426(\chi_1+\chi_4)+0,564(\chi_2+\chi_3), \\ \Phi_2 = 0,536(\chi_1-\chi_4)+0,461(\chi_2-\chi_3), \\ \Phi_3 = 0,564(\chi_1+\chi_4)-0,426(\chi_2+\chi_3), \\ \Phi_4 = 0,461(\chi_1-\chi_4)-0,536(\chi_2-\chi_3). \end{cases}$$

Ces fonctions sont très voisines mais non identiques à celles de Pople, comme attendu.

Tableau I.

	(*a*).	(*b*).	(*c*).
$^1A_g \rightarrow {}^1B_u$	6,39 eV ($f=0,93$)	6,0 eV ($f=0,53$)	8,1 eV ($f=1,04$)
$^1A_g \rightarrow {}^1A_g$	7,08 eV	7,2 eV	10,1 eV

Les énergies des deux plus bas états singulets (déterminées à partir d'une seule configuration d'après ces fonctions) sont données dans le tableau I(*a*). La valeur de f a été obtenue en utilisant l'énergie de transition calculée ainsi. La comparaison des énergies de transition calculées avec les valeurs expérimentales [tableau I(*b*)] ([3]) montre un bon accord. L'accord entre théorie et expérience pour f est bien moins bon.

L'accord est dans l'ensemble meilleur que celui obtenu à partir d'un calcul S.C.F. non empirique ([5]) [tableau I(*c*)] ([4]) (toujours dans le cas de l'emploi d'une seule configuration). On ne voit pas clairement dans la littérature si les calculs non empiriques de f contiennent la valeur théorique ou la valeur expérimentale de l'énergie de transition. Il est intéressant de noter que l'introduction de l'interaction de configuration entraîne dans les calculs non empiriques un croisement entre le premier état excité ^1A_g et les plus bas états ^1B_u; de sorte que les meilleures fonctions d'onde ainsi obtenues donnent pour ordre des transitions : $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$ puis $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$, exactement à l'opposé de l'expérience.

Dans la méthode empirique les meilleures fonctions sont connues et le croisement n'a pas lieu; l'ordre des transitions est $^1A_g \rightarrow {}^1B_u$ puis $^1A_g \rightarrow {}^1A_g$.

Le premier potentiel d'ionisation a été calculé ([5]) à partir des fonctions

([2]) *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 466, 767.

([3]) R. S. Mulliken, *Rev. Mod. Phys.*, 14, 1942, p. 265.

([4]) (*a*) R. Lefebvre, *Ph. D. Thesis*, University of London, 1953; (*b*) A. Pullman et J. Baudet, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 241.

([5]) R. Parr et R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 18, 1950, p. 1338.

([6]) C. Moser (à paraître).

d'onde (I). On trouve 12,5 eV (en prenant $W_{2p} = -11,28$ eV) soit environ 40 % en plus de la valeur expérimentale qui est de 9 eV ([3]).

L'erreur est plus grande que dans le cas de l'emploi des fonctions S.C.F. non empiriques (9,68 eV)[5] et beaucoup plus grande que la valeur calculée par Pople (8,77 eV).

Ces faits suggèrent que l'emploi de la nouvelle méthode empirique correspondra à un domaine plus restreint que celui auquel on aurait pu songer *a priori*.

Pour étudier une grandeur associée à l'état fondamental il faut prendre une valeur empirique correspondant à cet état en vue du calcul des intégrales. Pour étudier les énergies d'excitation la valeur empirique choisie doit appartenir à cette classe de grandeurs.

Bien que les fonctions construites sur un seul déterminant diffèrent peu, en apparence, l'énergie associée dépend appréciablement de la source des paramètres empiriques. On retrouve là une difficulté bien connue dans la simple méthode L. C. A. O. Il semble nécessaire de choisir en spectroscopie une intégrale empirique différente de celle qui convient aux études de réactivité chimique par exemple.

Il est intéressant de noter que l'approximation empirique utilisée ici conduit à une bonne valeur de l'énergie de l'état fondamental (à l'aide d'une seule configuration) soit $4W_{2p} - 49,22$ eV au lieu de $4W_{2p} - 48,93$ eV en méthode S. C. F. non empirique. Cependant l'interaction de configuration n'abaisse pas autant ce niveau dans l'approximation empirique ([6]) que dans l'approximation non empirique ([4]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'acide perbenzoïque sur l'alloocimène.* Note (*) de MM. **Georges Dupont**, **Raymond Dulou** et Mme **Yvonne Chrétien-Bessière**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide perbenzoïque réagissant sur une double liaison isolée donne, on le sait, un époxyde : nous avons ainsi obtenu l'époxyde du tétrahydromyrcène (alloocimène hydrogéné sur nickel Raney) : $É_{20}$ 90°; n_{19}^{D} 1,425.

Dans le cas de deux doubles liaisons conjuguées, on sait que l'acide perbenzoïque réagit de préférence sur la plus substituée des deux ([1]). Dans le cas de l'alloocimène (trois doubles liaisons conjuguées) nous avons constaté qu'au lieu d'époxyde, on obtient un monoester benzoïque d'un glycol.

Nous avons fait réagir l'alloocimène et l'acide perbenzoïque en quantités équimoléculaires. La réaction est exothermique et très rapide. Le produit obtenu peut être séparé du carbure en excès par chromatographie; c'est une

(*) Séance du 5 avril 1954.

([1]) *Monographie de* W. R. Wragg, *Bull. Soc. Chim.*, n° 11-12, 1952, p. 912.

huile jaune incristallisable à laquelle on est conduit à attribuer l'une des formules (I) ou (II) :

O CO C_6H_5 — OH (I) OH O CO C_6H_5 (II)

Le dosage de la fonction alcool et l'indice de saponification confirment cette composition.

L'hydrogénation est presque quantitative sur nickel Raney; ceci rend hautement probable la formule (I).

La saponification, suivie de l'hydrogénation, donne un produit très visqueux ($É_{15}$ 132°) qui est le glycol saturé (III).

OH OH (III) CO (IV) CH OH (V)

Pour confirmer cette formule, nous avons oxydé ce glycol par le tétracétate de plomb. Nous avons effectivement obtenu la méthylheptanone, d'odeur très caractéristique, identifiée par sa semicarbazone, par la non-dépression du point de fusion du mélange de celle-ci avec la semicarbazone de la méthylheptanone et par l'analyse.

N % théorique : 22,68; N % trouvé : 22,67.

La déshydratation sur l'iode ou l'acide oxalique de ce glycol saturé conduit à un mélange, en proportions à peu près égales de cétone saturée (IV) (méthylcétone donnant un dérivé bisulfitique, et le test à l'iodoforme positif), et d'un alcool éthylénique qui décolore le brome, vraisemblablement (V).

La cétone donne une 2.4-dinitrophénylhydrazone jaune : F 58° et une semicarbazone : F 65°.

L'alcool donne un 3.5-dinitrobenzoate : F 86°.

Nous avons fait la synthèse du glycol (III) de la façon suivante : la méthylheptanone potassée, traitée par l'acétylène en solution dans le méthylal [2], [3]

---

[2] VAVON, DULOU, et LOZAC'H, *Manipulations de Chimie organique*, Masson, Paris, p. 58.

[3] RUPE et GIESLER, *Helvet. Chim. Acta*, 2, 1928, p. 656.

donne un alcool acétylénique (VI); celui-ci est hydraté en cétone-alcool (VII) en présence de sulfate mercurique; la réduction suivant la méthode de Meerwein-Verley-Pondorf, conduit au glycol (VIII) :

(VI) (VII) (VIII)

Ce glycol a été soumis aux mêmes réactions d'oxydation et de déshydratation que le glycol (III) et s'est comporté tout à fait de la même manière.

On doit toutefois signaler que ce glycol peut exister sous deux formes stéréochimiques. L'absence de dérivés cristallisés ne nous a pas permis de distinguer ces deux formes.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude des points de fusion des amides N-monosubstitués.* Note (*) de MM. **Christian Froger** et **André Parisot**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude systématique de l'influence de la position du groupe CONH sur les propriétés physiques de substances de la forme R—CONH—R′, où R et R′ sont des radicaux hydrocarbonés linéaires est susceptible d'apporter une utile contribution à l'interprétation des interactions entre molécules plus complexes possédant ce groupe fonctionnel, telles, par exemple, les polyamides.

Dans les séries de composés de la forme générale

$$CH_3-(CH_2)_n-CONH-(CH_2)_{n'}-CH_3,$$

la somme des coefficients n et n' a été choisie constante et égale à 16 dans une première série, à 17 dans une deuxième, à 18 dans une troisième et à 19 dans une quatrième.

Ces substances ont été préparées en faisant réagir les chlorures d'acide sur les amines primaires en milieu benzénique en présence de bicarbonate de sodium solide.

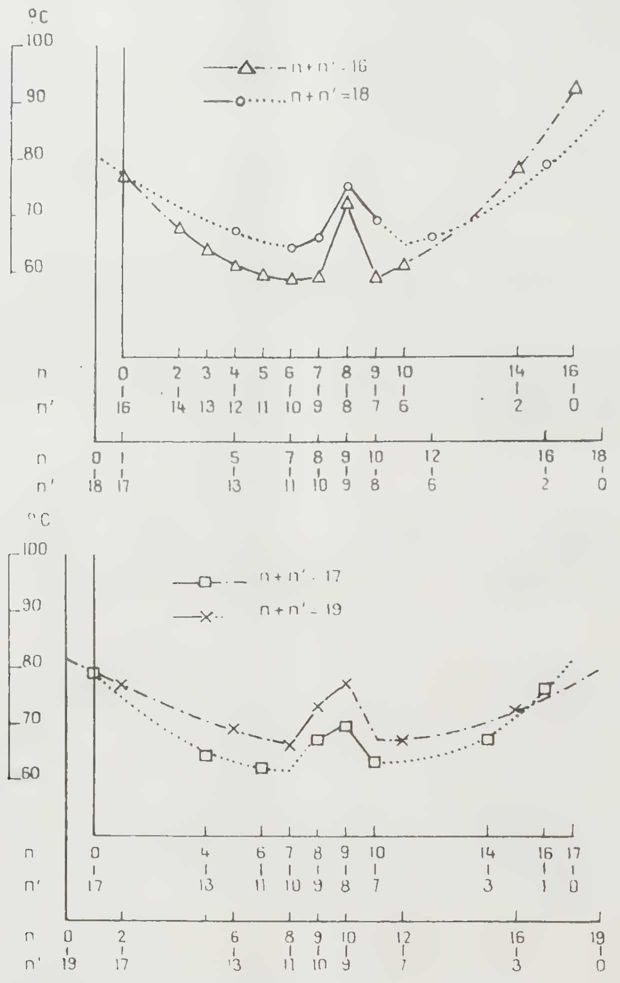
$$CH_3-(CH_2)_n-COCl + CH_3-(CH_2)_{n'}-NH_2 + CO_3NaH\ldots$$
$$=CH_3-(CH_2)_n-CONH-(CH_2)_{n'}-CH_3+CO_2+H_2O+ClNa.$$

Le mode opératoire adopté conduit à des rendements de l'ordre de 90 % après la première cristallisation dans l'éthanol aqueux.

Les points de fusion des produits obtenus ont été déterminés d'après la

(*) Séance du 5 avril 1954.

méthode de Maquenne, donnant en l'occurence les résultats les mieux reproductibles.



Courbes représentatives des points de fusion de substances de la forme :
$CH^3-(CH^2)_n-CONH-(CH^2)_{n'}-CH^3$ en fonction de la position du groupe —CONH—.

La littérature, indique seulement les points de fusion des composés suivants s'inscrivant dans le cadre de la présente étude :

$CH_3-(CH_2)_{16}-CONH-CH_3$ (F 92,1° C), (1)

$CH_3-CONH-(CH_2)_{17}-CH_3$ (F 78,0-78,5° C), (2).

$CH_3-CH_2-CONH-(CH_2)_{17}-CH_3$ (F 77,0-77,5° C), (2)

$CH_3-(CH_2)_2-CONH-(CH_2)_{17}-CH_3$ (F 76,0-76,5° C), (2)

---

(1) A. Parisot, *Constantes et données numérique des corps purs de la Chimie des corps gras*, Dunod, Paris, 1949, p. 206.

(2) A. W. Ralston, *Fatty acids and their derivates*, John Wiley and sons inc., New-York, 1948, p. 595-596.

Outre les corps ci-dessus, 33 autres amides N-monosubstitués ont été préparés par la méthode précédente.

Les courbes représentatives des points de fusion de ces composés en fonction de la position du groupe —CONH— (*fig.* 1) permettent les constatations suivantes :

1° Lorsque la fonction amide se trouve à l'une des extrémités de la chaîne moléculaire, le point de fusion est plus élevé quand l'atome d'azote est le plus proche de l'extrémité de la chaîne :

Exemple. $\left\{ \begin{array}{ll} CH_3{-}CONH{-}(CH_2)_{16}{-}CH_3 & (F\ 77^\circ\ C), \\ CH_3{-}(CH_2)_{16}{-}CONH{-}CH_3 & (F\ 92{,}1^\circ\ C). \end{array} \right.$

Cette remarque est surtout valable dans le cas où la somme $n + n'$ est un nombre pair.

2° Pour chaque série, le point de fusion s'abaisse dès que la fonction s'éloigne d'une extrémité de la chaîne.

3° Lorsque la fonction occupe une position centrale dans la chaîne, le point de fusion se relève :

a. Dans les deux séries où la somme des coefficients $n + n'$ est un nombre pair, cette élévation se produit apparemment uniquement dans le cas particulier où $n = n'$.

b. Dans les deux séries où la somme des coefficients $n + n'$ est un nombre impair, on remarque une élévation du point de fusion pour les deux cas où l'une des conditions suivantes est satisfaite :

$$n = n' - 1 \qquad \text{ou} \qquad n = n' + 1$$

Ces constatations montrent l'influence de la symétrie de la molécule sur son point de fusion.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques dérivés* N-*substitués de l'imino-2 cyanocyclopentane*. Note (*) de M. **Maurice Lamant**, présentée par M. Marcel Delépine.

De nouveaux imino-2 nitriles N-substitués ont été préparés à partir de l'imino-2 cyanocyclopentane et de la cyano-2 cyclopentanone. Par hydrogénation chimique on obtient les aminométhyl-2 cyclopentylamines N-substituées.

E. von Meyer [1] a montré que l'action des amines primaires aromatiques en solution acétique sur l'imino-2 butyronitrile donne les dérivés N-substitués de cet iminonitrile.

$$\begin{array}{c} CH_3{-}\underset{\underset{NH}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CN \end{array} + Ar{-}NH_2 \rightarrow NH_3 + \begin{array}{c} CH_3{-}\underset{\underset{N-Ar}{\|}}{C}{-}CH_2{-}CN \end{array}$$

(*) Séance du 5 avril 1954.

(1) *J. prakt. Chem.*, 78, 1908, p. 497-534.

Par hydrolyse ces composés régénèrent l'amine primaire de départ et la cyanacétone.

Appliquée à l'imino-2 cyanocyclopentane ou à la cyano-2 cyclopentanone, cette méthode nous a permis de préparer avec les amines aromatiques primaires les dérivés N-substitués de la cyanimine (A). Nous avons constaté toutefois que l'emploi de la cyano-2 cyclopentanone permet d'éviter des purifications pénibles et donne des rendements presque quantitatifs.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CN \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} C{=}NH \end{array} + Ar-NH_2 \xrightarrow{-NH_3} \quad \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CN \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} C{=}O \end{array} + Ar-NH_2 \xrightarrow{-OH_2} \quad \begin{array}{c} CH_2 \text{———} CH-CN \\ CH_2 \diagdown \quad \diagup C{=}N-Ar \\ CH_2 \end{array} \qquad (A)$$

Nous avons résumé dans le tableau I les caractéristiques de ces composés (A).

TABLEAU I.

$$\begin{array}{c} CH_2 \text{———} CH-CN \\ CH_2 \diagdown \quad \diagup C{=}N-Ar \\ CH_2 \end{array}$$

Formule brute.		F (°C).	C %. Calculé.	C %. Trouvé.	H %. Calculé.	H %. Trouvé.	N %. Calculé.	N %. Trouvé.
(Ar = Phényl)								
$C_{12}H_{12}N_2$		105	78,26	78,05	6,52	6,75	15,21	15,40
(Ar = Tolyl)								
$C_{13}H_{14}N_2$	*o*-	101	78,78	77,95	7,07	7,05	14,14	14,40
	m-	117	78,78	79,90	7,07	8,1	14,14	14,25
	p-	119	78,78	78,25	7,07	7,30	14,14	13,60
(Ar = α — naphtyl)								
$C_{16}H_{14}N_2$		121	82,05	81,60	5,98	6,25	11,96	12,30

Ces dérivés, insolubles dans l'eau et l'éther, recristallisent bien dans l'alcool absolu et le benzène.

Inaltérés en milieu basique (pH 13), ils sont facilement hydrolysés en milieu acide (pH 1) en cyano-2 cyclopentanone et sel d'amine.

Par hydrogénation chimique de ces imino-2 nitriles au moyen du sodium et de l'alcool absolu, nous avons obtenu avec des rendements de 70 à 80 % les aminométhyl-2 cyclopentylamines N-substituées (B).

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-C{\equiv}N \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} C{=}N-Ar \end{array} \xrightarrow{3\,H_2} \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-NH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH-NH-Ar \end{array} \qquad (B)$$

Les caractéristiques de ces nouvelles diamines primaires-secondaires 1-3 sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II.

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-NH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH-NH-Ar \end{array}$$

Formule brute.	E_p (°C).	C %. Calculé.	C %. Trouvé.	H %. Calculé.	H %. Trouvé.	N %. Calculé.	N %. Trouvé.
		(Ar = Phényl)					
$C_{12}H_{18}N_2$.......	$É_{19}$ 192	75,78	76,10	9,47	9,65	14,73	14,50
		(Ar = Tolyl)					
$C_{13}H_{20}N_2$ o-...	$É_{16}$ 190	76,47	75,50	9,80	9,90	13,72	13,75
$C_{13}H_{20}N_2$ p-...	$É_{15}$ 188	76,47	76,25	9,80	10,05	13,72	13,15

Ces produits (B) se condensent avec les aldéhydes aromatiques pour donner les amino-imines (C).

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-NH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH-NH-Ar \end{array} + Ar-CHO \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-CH_2-N=CH-Ar \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH_2 \text{———} CH-NH-Ar \end{array} \qquad (C)$$

L'action de l'aldéhyde benzoïque sur l'aminométhyl-2 phénylaminocyclopentane conduit à l'imine ($C_{19}H_{22}N_2$) de formule (C) dans laquelle $Ar = C_6H_5$ ($É_{11}$ 244°; n_D^{15} 1,5995; d_4^{15} 1,062).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Carbamates de méthyl-1 chloro-2 éthyle, carbamates de méthyl-1 chloro-2 propyle et les amino-alcools résultant de leur décarboxylation.* Note de MM. **Pierre Chabrier**, **Henry Najer** et **René Giudicelli**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs décrivent une méthode de préparation des N-monoalcoylamino-1 méthyl-1 propanols-2, dont aucun représentant ne semble connu jusqu'ici et indiquent un nouveau mode d'obtention des N-monoalcoylamino-1 propanols-2 à partir des carbamates de méthyl-1 chloro-2 éthyle.

Dans une récente Note [1] nous avons montré que le carbonate interne de propylène diol-1.2 et le carbonate interne de butylène diol-2.3 réagissaient sur les amines aliphatiques formant respectivement les carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 éthyle (I) et les carbamates de méthyl-1 hydroxy-2 propyle (II).

(I) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CH_2OH,$

(II) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CHOH.CH_3.$

---

(1) H. Najer, P. Chabrier et R. Giudicelli, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 690.

Si l'on traite ces carbamates hydroxylés par un excès de chlorure de thionyle, sans milieu intermédiaire, le groupement hydroxylé est remplacé par un atome de chlore.

Suivant le carbamate mis en œuvre, il se forme soit un carbamate de méthyl-1 chloro-2 éthyle (III) soit un carbamate de méthyl-1 chloro-2 propyle (IV).

(III) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CH_2Cl$,

(IV) $R'R''N.COO.CH(CH_3).CHCl.CH_3$.

Nous avons pu constater que le remplacement du groupement alcoolique secondaire du composé (II) n'est guère plus difficile que le remplacement du groupement alcoolique primaire du composé (I).

Les rendements de cette substitution sont en général excellents, exception faite des deux premiers termes (V) et (VI) de chaque série :

(V) $NH_2COO.CH(CH_3).CH_2OH$,

(VI) $NH_2.COO.CH(CH_3).CHOH.CH_3$.

Dans le cas de ces deux composés, il se forme à côté d'un peu du dérivé chloré cherché une grande quantité de chlorure d'ammonium ; le rendement de la réaction se trouve ainsi considérablement abaissé.

D'autres auteurs ([2]) avaient déjà observé des décompositions analogues, au cours de l'action du chlorure de thionyle sur le carbamate d'éthyle.

Les composés (III) et (IV) monosubstitués à l'azote, soumis à l'action d'un grand excès de soude ou d'alcoolate de sodium, se décarboxylent, formant, suivant le cas, des N-alcoylamino-1 propanols-2 (VII) ou des N-alcoylamino-1 méthyl-1 propanols-2 (VIII)

(VII) $RHN.CH_2.CHOH.CH_3$,

(VIII) $RNH.CH(CH_3).CHOH.CH_3$.

Les composés (VII) sont bien connus : ils résultent de l'action de l'oxyde de propylène sur les amines monosubstituées. Les composés (VIII) par contre, ne semblent pas encore décrits.

A titre d'exemple, nous donnons la préparation du N-méthylamino-1 méthyl-1 propanol-2.

Technique. — Dans un ballon de 500 cc, à 3 tubulures, muni d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur mécanique, d'un thermomètre, et contenant une solution de 30 gr (0,75 mol gr) de soude solide dans 150 cc d'eau, on verse 24,7 gr de méthyl carbamate de méthyl-1 chloro-2 propyle (0,15 mol gr).

On chauffe le mélange au bain d'huile à 110-115° en agitant continuellement. Peu à peu la couche huileuse surnageante formée par le méthyl carba-

---

([2]) G. Schroeter et M. Lewinski, *Ber. Chem. Gesells.*, 26, 1893, p. 2171-2174.

mate de méthyl-1 chloro-2 propyle disparaît. Au bout de trois heures de chauffage le mélange s'est homogénisé, indiquant par cela même, la fin de la décarboxylation.

On le laisse refroidir, l'alcalinise à nouveau par 25 g de soude solide, puis l'extrait sept fois successivement par 100 cc d'éther. Les extraits éthérés réunis sont séchés pendant une nuit sur sulfate de sodium anhydre, puis l'éther est chassé.

Le résidu, liquide jaunâtre, sentant fortement l'amine, est rectifié à pression normale. On recueille une fraction principale passant à 160-166°, qui, soumis à nouveau fractionnement fournit 10 g de N-méthylamino-1 méthyl-1 propanol-2, liquide incolore passant à 159-162°.

Dans le tableau ci-dessous, figurent les constantes physiques d'un certain nombre de composés dont il est question dans cette Note.

(III) $(R')(R'')N.COO.CH(CH_3).CH_2Cl$

(IV) $(R')(R'')N.COO.CH(CH_3).CHCl.CH_3$

(VIII) $(R')(R'')N.CH(CH_3).CHOH.CH_3$

R'.	R''.	(III) Const. physique (°C).	(III) Rdt (%)	(IV) Const. physique (°C).	(IV) Rdt (%).	(VIII) Const. physique (°C).	(VIII) Rdt (%).
H...........	H	F = 66-67	20	F = 128	5	–	
CH$_3$.........	H	$É_{0,7}$ = 88-90	87	$É_{0,08}$ = 69-70	95	$É_{760}$ = 159-162	65
C$_2$H$_5$........	H	$É_{0,08}$ = 80-81	98	$É_{0,09}$ = 90-91	98	$É_{760}$ = 171,5-173	54
C$_6$H$_5$CH$_2$....	H	$É_{0,5}$ = 163-165	69	F = 52	70	–	
C$_6$H$_5$(CH$_2$)$_2$..	H	$É_{0,1}$ = 156-159	66	$É_{0,1}$ = 160-161	77	–	
C$_6$H$_{11}$.......	H	F = 55-56	92	F = 72-73	72,5	–	

$(CH_2)_n[NH.COO.CH(CH_3).CH_2Cl]_2$ $\qquad$ $(CH_2)_n[NH.COO.CH(CH_3).CHCl.CH_3]_2$

		Const. physique (°C).	Rdt (%).	Const. physique (°C).	Rdt (%).	
....	–	F = 129	72	F = 123	53	–
....	–	F = 90	80	F = 73	62	–

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la dl-lysine.* Note de MM. **Marcel Servigne** et **Étienne Szarvasi**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'importance des acides aminés dans les processus biologiques, l'intérêt qu'ils présentent en matière de nutrition, justifient les nombreux travaux de

synthèse dont ces composés sont l'objet depuis les résultats fondamentaux de E. Fischer (1).

Pour la synthèse de la lysine, en particulier, on peut noter un grand nombre d'essais variés à partir d'un choix nombreux de matières premières. Cependant, malgré l'élégance de certains de ces travaux, seules la synthèse réalisée dans les Laboratoires de la Société du Pont de Nemours (2) et celle d'Eck et Marvel (3) modifiée par Galat (4) sont assez simplement réalisables pour être portées en production industrielle et avoir par là un retentissement sur la nutrition animale ou humaine.

Nous avons choisi comme point de départ certaines matières premières abondantes, soit théoriquement l'acétylène et plus pratiquement le tétrahydrofuranne qui dérive directement de l'acétylène depuis les réalisations industrielles de Reppe. Le tétrahydrofuranne est transformé d'une manière connue en δ-chlorobutanol et en bromo-1 chloro-4 butane (5). Ce dernier produit ayant deux halogènes différents dans sa molécule, permet la fixation de deux groupements différents aux extrémités de la chaîne butane.

On condense le bromo-1 chloro-4 butane avec l'acétamidomalonate d'éthyle sodé, pour obtenir le δ-chlorobutylacétamidomalonate d'éthyle $C_{13}H_{22}O_5NCl$ avec un rendement de 88-92 %

$$\begin{array}{c} CO_2C_2H_5 \\ Cl-(CH_2)_4-C-NHCOCH_3 \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Le composé est purifié par recristallisation dans l'alcool, F 53°.

Analyse. — Trouvé %, C 50,76; H 7,10; N 4,7; Calculé %, C 50,73; H 7,14; N 4,54

Cette substance est soluble dans la plupart des solvants organiques, insoluble dans l'eau.

Il est possible de simplifier le mode opératoire en ce sens que l'isolement du δ-chlorobutylacétamidomalonate d'éthyle sous forme cristalline peut être évité.

Le δ-chlorobutylacétamidomalonate d'éthyle chauffé dans de l'acide chlorhydrique dilué pendant plusieurs heures, se transforme en le chlorhydrate de l'acide α-amino-ε-chlorocaproïque. Ce produit, que l'on n'isole pas, est benzoylé en solution aqueuse en présence de soude; on obtient ainsi l'acide N^{α}-benzoyl-

(1) Fischer et Weigert, *Ber. der dtsch. chem. Gesel.*, 35, 1902, p. 3772-78.

(2) Brevet États-Unis n° 2 498 300 du 26 novembre 1948, au nom de du Pont de Nemours.

(3) *Org. Syntheses Col.*, Vol. II, p. 374-376.

(4) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1947, p. 86.

(5) Starr et Hixon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, p. 1595.

amino ε-chlorocaproïque $C_{13}H_{16}O_3NCl$ avec un rendement de 90 % (environ). F 143-144°; P. M. par l'indice d'acidité, trouvé : 267,9; calculé : 269,7

$$C_6H_5CO - NH - \underset{\displaystyle COOH}{\overset{|}{C}}H(CH_2)_4 - Cl$$

Analyse. — trouvé % N 5,11; calculé % 5,19

Cet acide chauffé pendant deux jours à 55° dans une solution aqueuse d'ammoniaque se transforme en le monohydrate de la N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine $C_{13}H_{18}O_3N_2$, H_2O avec un rendement de 79 %. F. 227-229°.

Analyse. — trouvé %, N, 10,24; calculé 10,44

$$C_6H_5CONH - \overset{\displaystyle COOH}{\underset{\displaystyle H}{C}} - (CH_2)_4 - NH_2,\ H_2O$$

Insoluble dans l'éther, le benzène, le chloroforme et l'acétone. Soluble dans 2500 parties d'eau froide et dans 100 parties d'eau bouillante.

Ce produit, réputé d'accès difficile, n'a pu être obtenu jusqu'à présent que par voie détournée : soit à partir de la N^{ε}-benzoyllysine par benzoylation et hydrolyse successives [6], soit à partir de l'acide lysurique (N-N' dibenzoyllysine par hydrolyse acide [7], ou basique [8].

Il est à remarquer que la voie suivie dans la présente synthèse de la lysine, fournit, chemin faisant et de façon aisée, ce composé, la N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine, qui présente par ailleurs quelque importance : il permet de préparer les lysines N^{ε}-méthylés (notamment la N^{ε}-bétaïne) [8] et certaines possèdent déjà la moitié de l'activité physiologique de la *l*-lysine [9].

La N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine est transformée en monochlorhydrate de *dl*-lysine par hydrolyse chlorhydrique. On ne purifie pas le bichlorhydrate de *dl*-lysine intermédiairement formé. Celui-ci est traité par de l'alcool à l'ébullition. La fraction insoluble, est séparée par filtration et le filtrat est traité d'une façon connue, par la quantité théorique de pyridine. La partie insoluble dans l'alcool fond — après un séchage prolongé dans un dessiccateur à vide — à 258°. Le point de fusion mixte avec un échantillon de monochlorhydrate de *dl*-lysine de chez Eastman Kodak, n'accuse pas de dépression.

---

(6) GREENSTEIN, *J. Org, Chem.*, 2, 1937, p. 480-483.
(7) FISCHER et WEIGERT, *Ber. der Dtach. Chem. Gesel.*, 35, p. 3776.
(8) ENGER et HALLE, *Ztschr. Physiol. Chem.*, 191, p. 103-111.
(9) NEUBERGER et SANGER, *Biochem. J.*, 1944, p. 125-129.

Donc dans l'hydrolyse chlorhydrique de la N^{α}-benzoyle-*dl*-lysine, il se forme — en même temps que le bichlorhydrate — une faible quantité de monochlorhydrate de *dl*-lysine.

Le rendement en monochlorhydrate à partir du dérivé benzoylé, est de 81 %.

Le monochlorhydrate de *dl*-lysine purifié, fond à 262-263° et le point de fusion mixte avec l'échantillon de monochlorhydrate de *dl*-lysine d'Eastman Kodak Co, n'accuse pas de dépression ([10]).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'addition du chloral au nopinène initiée par les peroxydes.* Note de M. **Michel Vilkas**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de recherches effectuées sur l'addition de dérivés halogénés aux terpènes ([1]), nous avons entrepris l'étude de la fixation du chloral sur la double liaison semi-cyclique du nopinène sous l'influence des radicaux libres provenant de la décomposition thermique du peroxyde de benzoyle. L'on sait ([2]) que dans ces conditions les dérivés halogénés du type XCR_3 se fixent sur les doubles liaisons terminales par un mécanisme de réactions en chaîne en donnant le produit d'addition $R—CHX—CH_2—CR_3$. Dans le cas plus particulier du nopinène, il y a ouverture simultanée du pont cyclobutane, ce qui conduit à un dérivé d'un homologue supérieur du limonène ([3]); l'ensemble pont-double liaison se comporte comme un système conjugué susceptible d'additions en 1-4 ([4]).

Avec le chloral, les possibilités sont de deux sortes : 1° migration d'un atome de chlore, pour donner le produit d'addition (I); 2° migration de l'hydrogène et formation de (II), puisque les aldéhydes sont également susceptibles de se combiner aux doubles liaisons terminales ([5]). Les résultats obtenus vérifient la première hypothèse et montrent que l'attaque de la molécule de chloral par un radical libre se fait préférentiellement sur un chlore que sur l'hydrogène.

Dans une expérience-type, on chauffe un mélange de 54 g (0,4 mole) de nopinène et 60 g de chloral pendant 4 h à 90° en y faisant tomber goutte à goutte une solution de 2,4 g (0,01 mole) de peroxyde de benzoyle dans 30 g de chloral. Le produit de la réaction est repris par de l'acide acétique et précipité par l'eau sous forme d'un magma cristallin blanc qu'on lave à l'éther de pétrole et recristallise dans le benzène [F 95-125° avec déshydra-

---

([10]) Tous les points de fusion étudiés au cours de ce travail — à l'exception de celui du monochlorhydrate de *dl*-lysine — ont été déterminés sous un microscope à platine chauffante du type Kofler.

([1]) Communication précédente : Mlle G. Clément, *Bull. Soc. Chim.*, 21, 1954, p. 228.

([2]) M. S. Kharasch, E. Jensen et W. H. Urry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1100.

([3]) G. Dupont, R. Dulou et Mlle G. Clément, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. 257.

([4]) G. Dupont et R. Dulou, *Bull. Soc. Chim.*, 18, 1951, p. C. 29.

([5]) M. S. Kharasch, W. H. Urry et B. M. Kuderna, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 248.

tation; $C_{12}H_{18}O_2Cl_3$, trouvé %, Cl 35,78; calculé %, Cl 35,26; Rdt 45 % de la théorie]. C'est l'hydrate de (I), ainsi que le montrera l'étude de sa structure. Par déshydratation prolongée sous vide sulfurique, les cristaux se liquéfient en donnant l'aldéhyde trichloré (I) [$C_{12}H_{17}OCl_3$, trouvé %, C 50,92; H 6,26; Cl 36,89; calculé % C 50,81; H 6,04; Cl 37,50].

CCl_2-CHO ... Cl

(I)

$CO-CCl_3$ ... H

(II)

R

(III)

a : $-R = CCl_2-CHO$
b : $-R = CCl_2-CO_2H$
c : $-R = CHCl-CO_2H$
d : $-R = CH_2-CO_2CH_3$
e : $-R = CH_2-CO_2H$

$-CH_2-CO_2H$

(IV)

La saponification à froid par un excès de soude aqueuse consomme 1,1 mole d'alcali et le produit obtenu est neutre; ceci exclut déjà la formule (II). L'enlèvement du chlore tertiaire peut s'effectuer également par le nitrate d'argent alcoolique; en 5 mn de chauffage à 100°, suivi de titration Charpentier-Volhard de l'excès de réactif, 0,98 mole de NO_3Ag est consommée et l'on obtient l'aldéhyde dichloré (III_a) [$É_{0,1}$ 95-100°; d_4^{19} 1,1615; n_D^{20} 1,5160; $[\alpha]_j^{20}$ − 58° (*c*. 4,7 % dans $CHCl_3$); $C_{12}H_{16}OCl_2$, trouvé %, C 58,09; H 6,87; Cl 28,90; R. M. 64,26; calculé %, C 58,31; H 6,53; Cl 28,69; R. M. 64,23].

Celui-ci est oxydé par l'oxyde d'argent naissant à froid (méthode de Delépine) [6] en un mélange d'acides mono- et dichlorés (III*c*) et (III*b*) qu'on estérifie ensuite par le diazométhane [$E_{0,08}$ 96-98°; d_4^{19} 1,1081; n_D^{20} 1,5005; $[\alpha]_j^{19}$ − 60° (c. 5,3 % dans $CHCl_3$); trouvé % : Cl 18,58; calculé pour $C_{13}H_{19}O_2Cl$ % : Cl 14,7; pour $C_{13}H_{18}O_2Cl_2$ %, Cl 25,6].

Le mélange d'esters méthyliques ainsi obtenu est complètement déchloré par le couple zinc-cuivre de Gladstone et Tribe dans l'alcool à 80° en présence d'iodure de sodium pendant 8 h à 100°; l'on obtient avec un rendement de 80 % l'ester (III*d*), purifié par chromatographie sur alumine [d_4^{21} 0,9754; n_D^{20} 1,4820; $[\alpha]_j^{20}$ − 65° (c. 2,4 % dans $CHCl_3$); $C_{13}H_{20}O_2$, trouvé %, C 75,08; H 9,69; R. M. 60,87; calculé %, C 74,96; H 9,68; R. M. 60,77] dont la saponification conduit à l'acide correspondant (III*e*) [F 58-62°; $[\alpha]_j^{20}$ − 77° (c. 2,6 % dans $CHCl_3$); $C_{12}H_{18}O_2$, trouvé %, C 74,18; H 9,61; calculé %, C 74,19; H 9,34].

---

(6) M. Delépine et P. Bonnet, *Bull. Soc. Chim.*, 5, 1909, p. 879.

Cet acide est identique à celui qu'on obtient par fixation du bromacétate d'éthyle sur le nopinène en présence de peroxyde d'acétyle (3) [F 62-63° ; $[\alpha]_D$ —66° (c. 10 % dans $CHCl_3$) ; F du mélange 59-52°]. Leurs produits d'hydrogénation sur nickel Raney sont identiques (IV) [F 54-55° ; $C_{12}H_{20}O_2$, trouvé %, C 73,61 ; H 10,33 ; calculé %, C 73,43 ; H 10,27]. Par déshydrogénation au moyen de charbon palladié, on obtient dans les deux cas l'acide *p*-isopropyl-phényl-3-propanoïque (F 73-74°).

Cette suite de réactions établit sans ambiguïté la structure (I) pour le composé d'addition du chloral au nopinène.

Signalons enfin une propriété spécifique des aldéhydes et cétones α-dichlorés : en présence des réactifs caractéristiques de la fonction, ils se comportent comme des composés α-dicarbonylés et réagissent avec deux molécules par exemple de chlorhydrate de semicarbazide en donnant une *di*-semicarbazone, avec départ de leurs atomes de chlore (7). Ainsi nous avons préparé la dioxime de (III*a*) [F 153-154° ; $C_{12}H_{18}O_2N_2$, trouvé %, C 64,60 ; H 8,10 ; N 12,55 ; calculé %, C 64,84 ; H 8,16 ; N 12,60] et sa *di*-2,4-*di*-nitrophénylhydrazone [F 221-222° ; $C_{24}H_{24}O_8N_8$, trouvé %, N 19,84 ; calculé, % N 20,28], dans les conditions usuelles d'utilisation des réactifs correspondants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure de la glutinone, cétone triterpénique de l'écorce d'aulne,* Alnus glutinosa. Note de Mme **Sylvette Chapon** et M. **Serge David**, transmise par M. Raymond Cornubert.

Nous avons appelé glutinone, la cétone triterpénique $C_{30}H_{48}O$ isolée de l'écorce d'aulne de certaines provenances (1) et qui ne semble pas avoir encore été décrite dans la littérature. Nous avons maintenant pu relier la glutinone au taraxérol. Comme par ailleurs, celui-ci a été transformé en $\Delta^{13,18}$ oléanène, la glutinone se trouve indirectement rattachée au groupe β-amyrine-lupéol des triterpènes.

En traitant la glutinone (1 molécule) par l'acide osmique (1 molécule) dans le chloroforme, et en reprenant le mélange après un temps de réaction prolongé, dans les conditions utilisées habituellement pour isoler le glycol, on obtient de la taraxérone pure avec un rendement variable, mais supérieur ou égal à 28 %. Aucun autre produit défini n'a pu être isolé.

Comme la glutinone avait été isolée à partir d'une source possible de taraxérone, nous avons pris les plus grandes précautions pour vérifier qu'il ne s'agissait pas seulement d'un isolement de taraxérone, l'acide osmique ayant réagi

---

(7) E. E. Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, **17**, 1915, p. 425.

(1) Mme Chapon et David, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 333.

de façon préférentielle sur l'autre constituant du mélange. L'acide osmique n'attaque pas le taraxérol ([2]).

L'extrait brut de 17 kg d'écorce d'aulne (20,470 g), dissous dans l'éther de pétrole, est chromatographié sur alumine Merck (600 g). On réunit les fractions I—X(5,970 g, F 246-248°; $[\alpha]_D + 31°$).

Par recristallisations répétées, le point de fusion et le pouvoir rotatoire restent constants.

Cette cétone purifiée est réduite en glutinol (I)(Rdt 99 %). Celui-ci (200 mg) a été chromatographié sur alumine (6 g). Par élution au benzène, on recueille un alcool brut (195 mg, F 197-199°). Une recristallisation dans l'alcool absolu donne le glutinol pur. (F 200-201°), $[\alpha]_D + 60°$.

Deux cristallisations consécutives ne changent plus le point de fusion. Le taraxérol est très peu soluble dans l'alcool absolu (0,15 % à l'ébullition).

On a préparé l'acétate de glutinol par la méthode à la pyridine et à l'acide acétique, et on l'a recristallisé dans la méthyl-éthylcétone, jusqu'à point de fusion constant (Rdt 86 %) (F 240-241°, $[\alpha]_D + 41°,4$. Par hydrolyse alcaline de l'acétate pur, on retrouve le glutinol (constantes du produit brut : F 199,5-201°, $[\alpha]_D + 60°$) (Rdt 100 %).

Par oxydation du glutinol, soit par l'acide chromique (Rdt 97 %), soit par l'isopropylate d'aluminium et l'acétone (Rdt 38 %), on obtient une glutinone dont les constantes sont rigoureusement identiques à celle de la glutinone naturelle. C'est la glutinone préparée de cette façon qui a été traitée à l'acide osmique.

L'isomérisation se produit également, avec un rendement plus faible (7 %) à partir de l'acétate de glutinol. Au moins un cas analogue a déjà été décrit dans la littérature ([3]).

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Répartition des dimensions des domaines cristallins dans une cellulose (ramie).* Note de MM. **Michel Oberlin** et **Jacques Mering**, présentée par M. Charles Mauguin.

La fonction $P'(r)$ de répartition des distances interatomiques horizontales dans les fibres d'une ramie est analysée de proche en proche. L'analyse conduit à la statistique pondérale des épaisseurs (001) des domaines cristallins. 33 % de la substance ne participent pas à l'organisation cristalline.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit une méthode d'analyse de la fonction de répartition équatoriale des distances interatomiques dans les fibres de ramie.

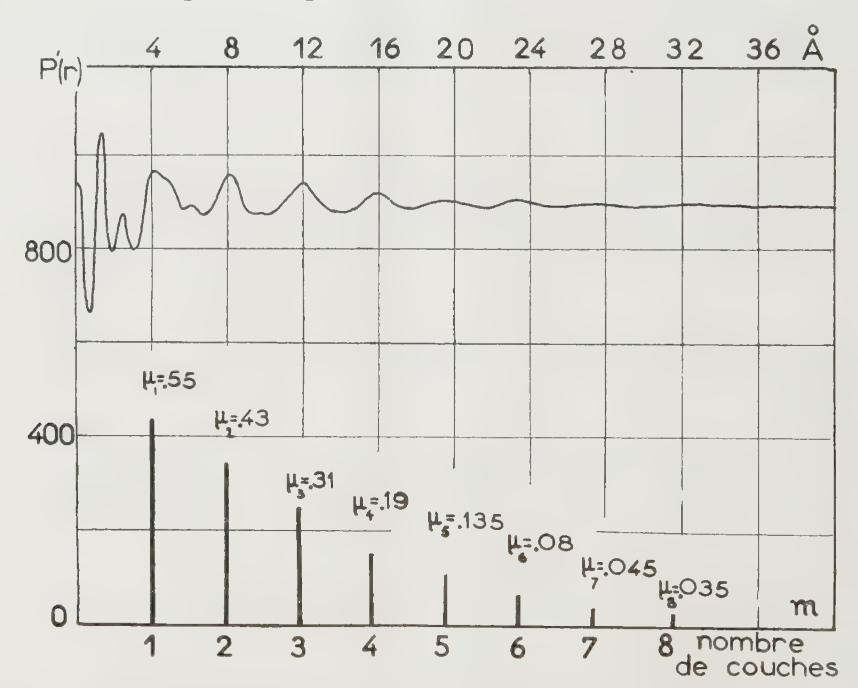
([2]) Koller, Hiestand, Dietrich et Jeger, *Helv. Chimica Acta*, 33, p. 1050.

([3]) Butenandt et Dannenberg, *Annalen der Chemie*, 568, p. 83.

([1]) *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1046.

L'analyse, basée sur la confrontation de la fonction $P'(r)$ expérimentale (déduite des données des rayons X) aux éléments de la fonction $P'(r)$ synthétique, conduit à la détermination des coefficients de fréquence relatifs aux paires de chaînes distantes, en projection horizontale, d'un vecteur de translation donné. L'opération appliquée précédemment ([1]), aux paires de chaînes immédiatement voisines, a été étendue aux paires de chaînes d'éloignement mutuel croissant.

L'égalité des coefficients tels que β et γ ([1]) se retrouve à toutes les distances : les coefficients de fréquence relatifs aux translations $[n_1\,0\,n_3]$ ne dépendent que de l'indice n_3. (Les indices n sont des multiples entiers de 1/2). Nous pouvons donc remplacer les coefficients de fréquence définis pour les paires de chaînes par les coefficients μ_m mesurant la fréquence des paires de feuillets ([2]), parallèles au plan (001), distants de m fois d_{002}(3,9 Å). La figure représente la fonction $P'(r)$ expérimentale, ainsi que les valeurs successives de μ_m déterminées par nous pour une ramie séchée à 60° dans le vide.



Soit p_N la fraction pondérale de la substance organisée en éléments critallins associant N feuillets (001). Cette fraction est donnée par la formule

$$p_N = N(\mu_{N-1} - 2\mu_N + \mu_{N+1}).$$

Nos résultats conduisent aux valeurs suivantes de p_N

N..........	1	2	3	4	5	6	7	≧ 8
p_N..........	0,33	0	0	0,26	0	0,12	0,17	0,12

([2]) J. Longuet-Escard et J. Mering, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1683.

On voit que la majeure partie de la portion critallisée de la ramie est constituée soit par des cristallites à quatre couches (environ 16 Å) soit par des cristallites à six ou sept couches (environ 26 Å).

Le tiers de la masse ($p_1 = 0,33$) est exclu de l'organisation cristalline tridimentionnelle. Ce nombre s'accorde avec le « taux de substance amorphe » déduit des courbes de sorption d'eau et des mesures de densité (3).

La notation utilisée par nous, suggère que cette portion non cristalline est constituée de feuillets (001) non organisés entre eux (réseaux à deux dimensions). Ce mode d'organisation de la fraction non cristalline découle de la valeur du coefficient de fréquence α (voisin de l'unité) (1). La détermination de ce coefficient appelle toutefois des réserves : la forme étalée de la courbe II (1) affaiblit sa contribution aux fluctuations de la fonction $P'(r)$ synthétique, ce qui diminue la précision de l'évaluation de α.

L'incertitude, quant à l'organisation de la portion non cristalline de la cellulose, découle en dernière analyse, de l'imprécision des données sur la structure *exacte* de la chaîne cellulosique. Le modèle approximatif de Meyer et Misch suffit à la détermination de l'organisation dans la direction (001). Ce modèle se révèle insuffisant pour être utilisé dans la direction (100). La constitution feuilletée de la portion non cristalline n'est donc, pour l'instant, qu'une suggestion.

Dans la fraction cristalline de la substance, l'organisation en paquets de feuillets (001) découle de l'égalité des coefficients de fréquence du type β et γ (1).

GÉOLOGIE. — *Sur la présence du Pliocène marin dans la région de Fez-Meknès (Maroc occidental.)* Note de MM. **Jean Margat** et **Pierre Taltasse**, présentée par M. Paul Fallot.

A l'Est de la vallée de l'Oued Beth, dans la région du Plateau de Meknès, au Miocène marneux (Vindobonien, faciès tortonien), se superpose une série de sables et grès marins attribués jusqu'ici au Vindobonien terminal (encore appelé Vindobonien, faciès « Sahélien »).

Cette série est à son tour localement recouverte par des sables, des grès et des cailloutis continentaux, dits « sables fauves », rapportés au Pliocène (1), et plus généralement par les formations lacustres du Plateau de Meknès pouvant être attribuées au Villafranchien inférieur.

Les difficultés d'ordre structural, que soulevait l'assimilation de cette

(3) P. H. Hermans, *Physics and Chemistry of Cellulose Fibres*, New-York, 1949, p. 316.

(1) P. Taltasse, *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*. N° 115; Rabat, 1953.

série marine à un faciès régressif du cycle vindobonien, incitaient déjà à la rajeunir, en même temps qu'évoluaient les idées sur le Pliocène marin du Maroc occidental ainsi que l'interprétation de la coupe de Dar bel Hamri (²).

De récents travaux de révision cartographique, l'exécution de nouveaux puits et forages dans cette région conduisent à rapporter cette série au Pliocène marin.

Cette attribution repose à la fois sur des arguments structuraux et paléontologiques.

La série des sables et grès marins ne peut être considérée comme le faciès régressif du cycle vindobonien.

Au Sud de Meknès elle se présente comme une formation nettement transgressive qui dépasse largement la limite méridionale d'extension du Vindobonien.

Une discordance très nette sépare en certains secteurs la série des marnes du Vindobonien, des sables et des grès. Au Jebel Lgart en particulier, au Sud d'Aïn Taoujdat, une barre gréseuse repère, fossilifère, s'appuie, sensiblement horizontale, sur la surface ravinée des marnes du Vindobonien. Au Sud de Meknès, entre Boufekrane et El Hajeb, des forages décèlent un ravinement du Vindobonien, du Lias et du Trias par la série sableuse et une discordance entre celle-ci et le Vindobonien.

Cette série rappelle par sa position transgressive vis-à-vis du Vindobonien, ainsi que par ses faciès (lumachelles, grès coquilliers, sables), le Pliocène marin de la Meseta marocaine.

Enfin, au Nord-Est de Meknès, ces sables et grès reposent sur les formations lacustres de la Plaine de Fez (Plaine du Saïs), attribuées, par suite de leur discordance sur le Vindobonien, au Pliocène, et, par conséquent, antérieures à celles du Plateau de Meknès. Ce seul fait suffirait d'ailleurs à établir l'âge pliocène de la série sablo-gréseuse marine (³).

La macrofaune, représentée par des Pectens et des Huîtres s'est révélée, jusqu'ici, assez pauvre : *Gryphea gryphoïdes*, *G. Virleti*, présentant la forme pliocène, *Ostrea lamellosa*, *O. digitalina*, *Flabellipecten fraterculus*, *F. Larteti*, *Chlamys tauroperstriata* (⁴).

Cette faune ne fournit pas de renseignement irrécusable. Seule G. Virleti réalise, selon M. Lecointre, sa variété pliocène typique. Pour les autres formes, toutes d'extension verticale assez grande, nous pouvons seulement

(²) G. Lecointre, *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc*. N° 99; Rabat, 1952.

(³) J. Margat, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1146.

(⁴) Détermination de MM. A. Chavan, G. Lecointre, J. Roger.

dire qu'on les connaît dans le Pliocène de Dar bel Hamri, du Fouarat, d'Agadir, qu'aucune n'est cantonnée dans le Miocène et que leur association n'exclut pas un âge pliocène.

Puisque l'extension des sables évoqués ici se montre différente de celle du Vindobonien qu'ils recouvrent, et que leur faune peut être pliocène nous nous croyons en droit de leur attribuer cet âge.

Dès lors le Pliocène marin dessinerait dans le domaine Sud-rifain un golfe évoquant celui du Sous, étendu jusqu'entre Fez et Aïn Taoujdat où sa puissance serait voisine de 100 m.

Au plus près de ce couloir, l'extension du Pliocène ([5]) était jusqu'ici limitée aux gisements de Kerkour bel Hadj et de Dar bel Hamri, c'est-à-dire à la rive gauche de l'Oued Beth où, dès 1932, J. Bourcart ([6]) fixait le littoral pliocène atlantique.

La mise en évidence de l'existence d'un golfe pliocène dans le couloir Sud-rifain permettra de préciser la paléogéographie et l'orogénèse pliocène de cette région du Nord-marocain.

CYTOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Étude comparative des effets exercés sur les mitoses des cellules végétales par la méthyl* bis-(β-*chloroéthyl*) *amine et son N-oxyde.* Note de MM. **René Truhaut** et **Guy Deysson**, présentée par M. René Souèges.

Dans les diverses expériences effectuées sur des plantules de Pois et des bulbes d'Oignon, la méthyl *bis*-(β-chloroéthyl) amine (HN_2) s'est montrée nettement plus toxique que son N-oxyde (nitromine); les effets observés sont, dans les deux cas, de même type, mais, pour des concentrations assez élevées, la nitromine est seule capable, avant de provoquer la mort, d'exercer une action mitoclasique intense.

En 1946, Stahmann et Bergmann ([1]) préparèrent, à partir de diverses amines tertiaires de la série grasse renfermant au moins deux chaînes β-chloréthyle-CH_2—CH_2Cl (amines dites « moutardes azotées »), les N-oxydes correspondants. Comme les N-oxydes d'alcaloïdes (génalcaloïdes de M. et M. Polonovski), ces derniers se sont révélés posséder, en général, une toxicité très atténuée par rapport aux corps générateurs. Or, certains de ces derniers sont utilisés pour le traitement des tumeurs du système lymphoïde et de la maladie de Hodgkin et leur nocivité vis-à-vis de certains tissus normaux, moelle osseuse et muqueuse intestinale en particulier, constitue un gros inconvénient par les limites de posologie qu'elle impose. D'où l'intérêt accordé aux N-oxydes des moutardes (par ailleurs pratiquement sans action sur la peau et les muqueuses)

([5]) Ed. Roch, *Notes et Mémoires du Service Géologique du Maroc.* N° 80, Rabat, 1950.

([6]) *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 1031.

([1]) M. A. Stahmann et M. Bergmann, *J. Org. Chem.*, 11, 1946, p. 586-591.

surtout lorsque les chercheurs japonais, en particulier Ishidate et collaborateurs (²), eurent démontré que ces composés conservaient l'activité anticancérigène. Pour diverses raisons, le composé retenu en clinique humaine a été le chlorhydrate du N-oxyde de méthyl *bis*-(β-chloréthyl) amine, désigné sous le nom de *nitromine*.

$$\begin{matrix} Cl-CH_2-CH_2 \\ Cl-CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle N-CH_3ClH \qquad \begin{matrix} Cl-CH_2-CH_2 \\ Cl-CH_2-CH_2 \end{matrix} \rangle \underset{\underset{O}{|}}{N}-CH_3ClH$$

Dans le cadre des recherches que nous poursuivons sur l'action cytotoxique des composés chimiques dits radiomimétiques (³), nous avons comparé les modalités des actions exercées par ces deux composés sur la division des cellules végétales. Nos expériences ont été effectuées, selon notre technique habituelle, d'une part sur des plantules de *Pisum sativum* L., d'autre part sur des bulbes d'*Allium Cepa* L.

1° *Expériences effectuées sur les plantules de* Pisum sativum. — Des lots de plantules ont été traités pendant 24 heures avec des solutions de nitromine dans le liquide de Knop au demi à des concentrations allant de 10^{-7} à 10^{-3}. De 10^{-7} à 10^{-4}, on n'a pas observé de modification sensible de la croissance des racines (allongements moyens : témoin = 71 % ; 10^{-7} = 73 % ; 10^{-6} = 79 % ; 10^{-5} = 70 % ; 10^{-4} = 67 %); les méristèmes montrent de nombreuses mitoses dont le fonctionnement fusorial est toujours normal, mais, pour la concentration de 10^{-4}, il existe, chez certaines d'entre elles, des fragmentations chromosomiques qui semblent réparties au hasard. Les solutions à 10^{-3} inhibent totalement l'allongement des racines qui sont toutes mortes après 24 heures de traitement. Les noyaux quiescents présentent des nucléoles très dilatés et, par endroits, un début de chromatolyse. Les figures mitotiques sont nombreuses (index mitotique : 141,7 % dans un méristème) et l'on observe, d'une part, une action mitoclasique presque totale (93,8 % de l'ensemble des méta-, ana- et télophases sont des stathmocinèses), d'autre part, une accumulation des prophases et des stathmométaphases (les prophases représentent 52,5 % des mitoses et les stathmométaphases, 42,5 %.) Les solutions à $5 . 10^{-4}$ exercent une action de même nature; si le traitement est interrompu après 8 heures, la reprise de la croissance est impossible, mais la mort n'est pas survenue immédiatement, car, le lendemain, les méristèmes ne présentent plus aucune image mitotique.

(²) M. Ishidate, K. Kobayashi, Y. Sakurai, H. Sato et T. Yoshida, *Proc. of the Japan Academy*, 27, 1951, p. 493 ; *cf.* également : *Gann*, 43, 1952, p. 171 ; *J. Pharm. Soc. Japan*, 72, 1952, p. 1297.

(³) G. Deysson et R. Truhaut, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2329 et *Bull. Soc. Chim. biol.*, 35, 1953, p. 1019-1026.

Des expériences comparatives effectuées avec la « moutarde azotée » (HN_2) ont montré une action inhibitrice nette sur la croissance à partir de la concentration de 10^{-5}. Après 24 h de traitement, les mitoses ont presque complètement disparu, mais celles qui restent ont un fonctionnement fusorial normal (on a dénombré, par exemple, dans un méristème, 34 cinèses en tout, ainsi réparties : 23 prophases, 2 métaphases, 3 anaphases dont 2 présentaient des ponts chromosomiques et 6 télophases). Pour 10^{-4} et 5.10^{-4}, on n'observe plus aucune cinèse, à l'exception de quelques prophases abortives et les noyaux quiescents sont peu altérés ; pour 10^{-3}, les racines sont flaccides, les méristèmes ne présentent aucune cinèse et les noyaux quiescents sont souvent déformés.

2. *Expériences effectuées sur les bulbes d'*Allium Cepa. — Nous avons étudié comparativement, sur ce matériel, l'action exercée par des solutions à 10^{-4} et 5.10^{-5}. Pour la nitromine, la concentration de 10^{-4} provoque un ralentissement net de la croissance au cours de la première journée, puis, ultérieurement, un arrêt complet bientôt suivi d'une action léthale ; toute activité mitotique a d'ailleurs déjà cessé après 24 h. Avec la concentration de 5.10^{-5}, l'allongement des racines, ralenti le troisième jour (3,5 mm, en moyenne, au lieu de 5), cesse le lendemain. Après 24 h, les cinèses sont peu nombreuses (304 en tout dans un méristème, par exemple), les proportions des différents stades sont normales ; on n'observe aucune action mitoclasique, mais un petit nombre d'ana- et de télophases montrent des fragmentations chromosomiques. Après 48 h, il ne reste plus aucune cinèse ; les noyaux quiescents sont souvent déformés ; la reprise de la croissance après interruption du traitement est alors impossible.

La « moutarde azotée » (HN_2) se révèle, ici encore, nettement plus toxique : un traitement de 24 h avec une solution à 10^{-4} exerce une action léthale : les noyaux sont pycnotiques ; il reste d'assez nombreuses images de mitoses abortives représentées surtout par des prophases (78 %) et des télophases (20 %) parmi lesquelles la plupart sont dépourvues de phragmoplaste et certaines présentent des ponts chromosomiques. Avec la concentration de 5.10^{-5}, les mitoses sont encore nombreuses après 24 h mais sont surtout représentées par des prophases et des télophases (92 %). Il n'en reste plus après 48 h ; les cellules sont mortes et la structure des noyaux est très altérée (noyaux homogènes, nucléoles très dilatés, nombreuses zones de chromatolyse).

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Isolement de la réserpine des racines de* Rauwolfia vomitoria *Afz.* Note de MM. **Jacques Poisson, Alain Le Hir, Robert Goutarel** et **Maurice-Marie Janot**, présentée par M. Marcel Delépine.

La réserpine a été découverte dans une apocynacée asiatique *Rauwolfia serpentina* Benth. Sa présence dans une espèce africaine *Rauwolfia vomitoria* Afz. est ici démontrée.

En 1943, R. Paris (1) a isolé des écorces de racines de *Rauwolfia vomitoria* Afz., apocynacée africaine, des composés alcaloïdiques dont les points de fusion se rapprochent de ceux attribués à cinq alcaloïdes précédemment extraits par S. et R. H. Siddiqui (2), de *Rauwolfia serpentina* Benth., espèce asiatique, à savoir : ajmaline, isoajmaline, ajmalicine, ajmalinine et serpentinine. En 1952, E. Schlittler, H. Schwarz et F. Bader (3) ont caractérisé dans les racines entières et dans les écorces de *R. vomitoria* Afz. un alcaloïde primitivement retiré d'*Alstonia constricta* F. Muell. : l'alstonine.

La recherche de la réserpine $C_{33}H_{40}O_9N_2$ fait l'objet de la présente Note. Cet alcaloïde a été découvert en 1952 (4) dans les racines de *R. serpentina* Benth., puis retrouvé dans deux autres espèces : l'une américaine (5) *Rauwolfia heterophylla* Roem. et Schult., l'autre également asiatique (6) *Rauwolfia canescens* L.

Notre mode opératoire est le suivant :

Les racines entières de *R. vomitoria* Afz., provenant de l'Afrique Occidentale française, sont épuisées par lixiviation avec de l'alcool ammoniacal à 2 %. Les solutions obtenues sont neutralisées par l'acide acétique. Après élimination de l'alcool par distillation dans le vide, la solution restante est alcalinisée jusque pH 8, par le carbonate neutre de sodium; les bases faibles ainsi déplacées sont extraites par l'éther. Après élimination de ce solvant, le résidu, repris par le benzène, est soumis à la chromatographie sur alumine. La réserpine passe, lors de l'élution, dans la fraction benzène 90 acétone 10 %.

Après recristallisations répétées dans l'acétone et le méthanol, on isole de fines aiguilles blanches. F 284° (tube capillaire scellé dans le vide, corrigé); F 310° (bloc de Maquenne); $(\alpha)_D^{20} - 124 \pm 4°$ (chloroforme à 5 ‰ d'éthanol, $c = 0,36$); trouvé %, C 65,22, H 6,81, $C_{33}H_{40}O_9N_2$; calculé %, C 65,11, H 6,62. Le spectre ultraviolet dans l'éthanol (Max : $\lambda m\mu$ 268, $\log \varepsilon$ 4,12; $\lambda m\mu$ 296, $\log \varepsilon$ 3,93) et le spectre infrarouge dans le nujol sont superposables à ceux obtenus avec un échantillon de réserpine isolée de *R. serpentina* Benth. (provenant de M. W. Klohs). Les points de fusion des deux produits sont identiques pris séparément ou en mélange.

La réserpine peut être considérée (7) comme l'ester triméthoxybenzoïque de

---

(1) *Ann. pharm. fr.*, 1, 1943, p. 138.

(2) *J. Ind. chem. soc.*, 8, 1931, p. 667; 9, 1932, p. 539; 12, 1935, p. 37.

(3) *Helv. chim. Acta*, 35, 1952, p. 271.

(4) J. M. Mueller, E. Schlittler et H. J. Bein, *Experientia*, 8, 1952, p. 338.

(5) C. Djerassi, M. Gorman, A. L. Nussbaum et J. Reynoso, *J. Am. chem. soc.*, 75, 1953, p. 5446.

(6) M. W. Klohs, M. D. Draper, F. Keller et F. J. Petracek, *J. Am. chem. soc.*, 76, 1954, p. 1381.

(7) L. Dorfman, A. Furlenmeier, C. F. Huebner, R. Lucas, H. B. Mac Phillamy, J. M. Mueller, E. Schlittler, R. Schwyzer et A. F. St André, *Helv. chim. Acta.*, 37, 1954, p. 59.

l'ester méthylique de l'acide réserpique; ce dernier possédant l'enchaînement pentacyclique de la yohimbine.

CH_3O — N H — H_3COOC — O—OC— —OCH_3 —OCH_3 —OCH_3 — OCH_3

Réserpine

La présence de la réserpine dans l'espèce africaine *R. vomitoria* Afz. démontre une fois encore la richesse en alcaloïdes indoliques, des plantes appartenant à la famille des Apocynacées et la fréquence de plus en plus grande, dans le règne végétal, des bases à structure yohimbique.

PHYSIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Effet de l'acétylcholine sur l'activité électrique du nerf périphérique*, Note de MM. **Jean-Paul Legouix** et **Bruno Minz**, présentée par M. Robert Courrier.

Il a été démontré en 1934 par l'un de nous que l'acétylcholine peut être décelée dans le tronc du pneumogastrique et du sciatique et que l'activité acétylcholinique d'un extrait de nerf excité est plus grande que celle d'un extrait de nerf non traité (¹). Ces observations sont difficilement compatibles avec les implications de la théorie neuro-humorale classique qui confine l'action des « médiateurs » strictement au niveau des terminaisons. Il paraissait cependant étonnant que la présence dans le tronc nerveux d'une substance aussi active que l'acétylcholine soit sans importance fonctionnelle. Mais quel est son rôle ? Les moyens d'investigation à notre disposition à l'époque ne nous ont pas donné la possibilité d'aborder ce problème d'une façon satisfaisante.

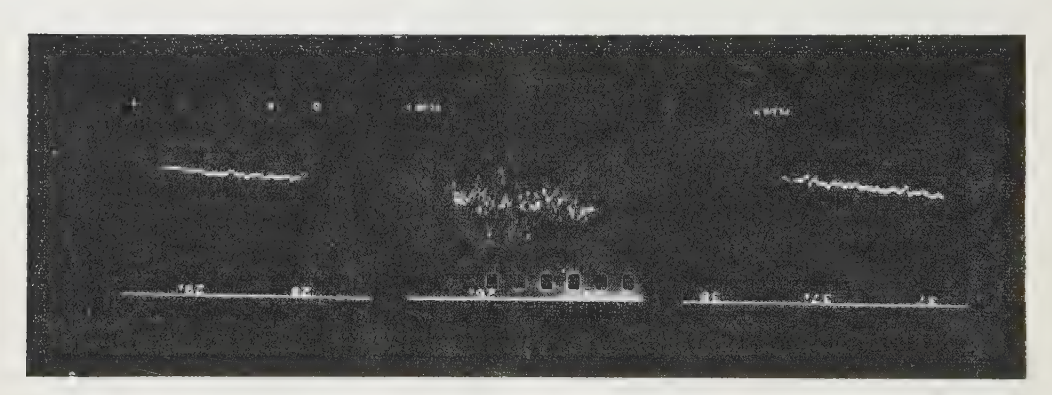
Il a été signalé par la suite par Nachmansohn et coll. 1945 (²), que la conduction nerveuse peut être supprimée si l'on expose une fibre à l'action de l'éserine, c'est-à-dire à un inhibiteur de la cholinesterase. Ces auteurs en ont conclu que l'hydrolyse enzymatique de l'acétylcholine libère l'énergie nécessaire au processus purement physique que serait la conduction. Le rôle de l'acétylcholine dans ce phénomène serait secondaire comme en général dans tout le système nerveux.

(¹) L. Binet et B. Minz, *C. R. Soc. Biol.*, 115, 1934, p. 1669 et 117, 1936, p. 1029.

(²) T. H. Bullock, D. Nachmansohn et M. A. Rothenberg, *J. Neuro-physiol.* 9, 1946, p. 9.

Cette hypothèse a suscité un grand nombre de travaux dont le résultat final est douteux. Il n'a jamais été prouvé, en effet, que l'acétylcholine soit capable de modifier l'activité du nerf isolé. Même à une concentration de 20 g/l, Lorente de No (3) n'a pu enregistrer un effet quelconque sur la fibre. Nous avons nous-mêmes fait des essais analogues avec le même résultat négatif. Nous n'avons d'ailleurs pas été plus heureux dans nos expériences avec l'adrénaline, autre médiateur chimique, jusqu'au jour où nous avons employé la méthode du nerf perfusé *in situ* (4). C'est l'emploi de cette même technique qui nous a permis de déceler une action très nette de l'acétylcholine au niveau même du sciatique de Grenouille.

Nous avons procédé en perfusant le tronc postérieur de Grenouilles, dont la moëlle est soigneusement détruite, avec une solution de Ringer de composition habituelle. Deux électrodes stimulatrices ont été placées sur le sciatique près des racines lombaires, deux autres mises sur la branche péronière du nerf et reliées à un oscillographe cathodique. Les chocs d'excitation ont été constitués par de brèves décharges de condensateur (150 μ/s).



Préparation du nerf de grenouille perfusé *in situ*. Déclenchement de l'activité spontanée par l'acétylcholine : 1, perfusion au Ringer; 2, perfusion au Ringer additionné d'éserine et d'acétylcholine (10^{-9}); 3, perfusion au Ringer.

Nous avons ainsi constaté que l'activité électrique du nerf qui ne présente aucune variation au cours d'une perfusion faite avec du Ringer pur ou additionné d'éserine aux concentrations totales de 10^{-9} à 10^{-4}, subit une modification profonde sous l'effet d'un Ringer contenant de l'acétylcholine et de l'éserine à parties égales à la concentration de 10^{-9}. On enregistre alors une baisse très importante de l'amplitude du potentiel d'action maxima et le déclenchement d'une activité spontanée considérable (*fig.* 1). Ces phénomènes apparaissent après un délai très court (1 mn) correspondant probablement au

(3) R. Lorente de No, *J. Cell.*, *Comp. Physiol.*, 24, 1944, p. 85.

(4) J. P. Legouix et B. Minz, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1987.

temps nécessaire à la solution pour atteindre le nerf. Ces changements sont parfaitement réversibles et peuvent être obtenus à plusieurs reprises.

Il résulte de nos observations que l'acétylcholine est capable d'exercer une action directe sur le nerf périphérique lorsqu'elle est administrée dans des conditions expérimentales lui permettant de pénétrer à l'intérieur même des fibres. Elle peut ainsi être considérée comme un stimulant puissant de l'activité nerveuse au niveau du tronc nerveux aussi bien qu'à celui des terminaisons, agissant probablement dans les deux cas en tant que substance dépolarisante.

PHYSIOLOGIE CELLULAIRE. — *Mesure de la teneur en eau extracellulaire d'un tissu isolé par la cinétique de pénétration d'un soluté diffusible.* Note (*) de MM. **Claude Gary-Bobo** et **A. Bernard Lindenberg**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Méthode de référence pour la mesure de l'eau extracellulaire du gastrocnémien de Grenouille, donnant des valeurs correspondant à celles du muscle *in situ*, fondée sur l'étude de la pénétration dans le tissu d'une substance diffusible : le compartiment extracellulaire s'équilibre quasi instantanément avec la solution baignant le tissu, tandis que les cellules tissulaires se saturent progressivement par diffusion.

Pour évaluer l'eau extracellulaire d'un organisme vivant ou d'un tissu isolé en survie, les auteurs ont recours à des méthodes dites de dilution; elles consistent à noter la diminution de concentration que subit un soluté, étranger à l'organisme et réputé incapable de pénétrer dans les cellules, lorsqu'il est introduit dans la circulation de l'animal ou dans le liquide physiologique baignant le tissu, la dilution observée étant imputée à la seule eau extracellulaire.

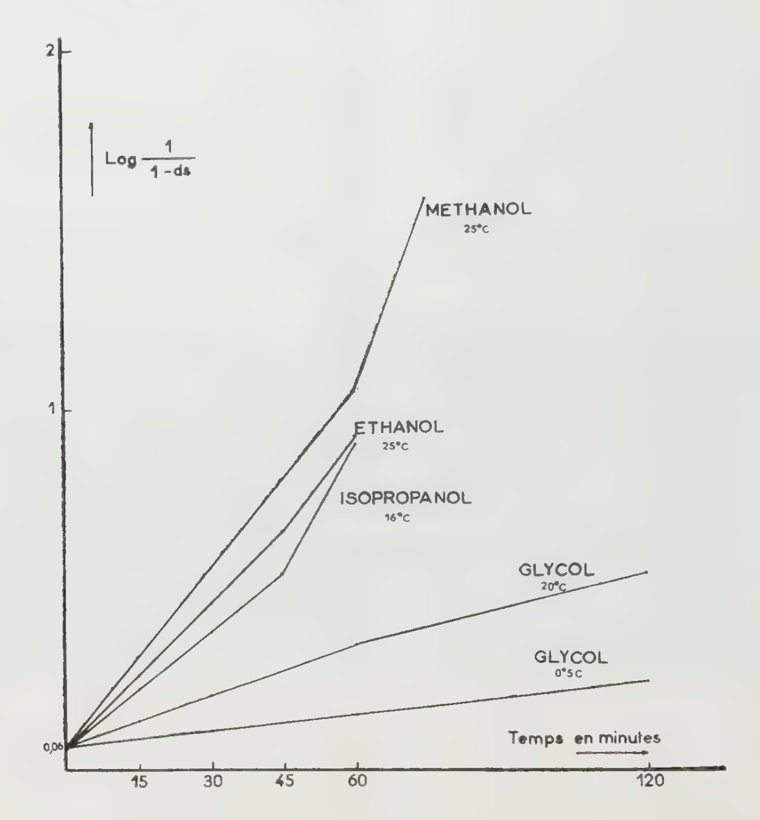
L'imperméabilité des cellules aux substances dissoutes n'est cependant jamais rigoureuse, et les écarts observés avec différents solutés ont leur origine dans la perméabilité variable des cellules, qui est presque nulle pour l'inuline, mais déjà sensible pour ClNa et CNSNa. Et si à l'égard de l'inuline l'imperméabilité des cellules semble être complète, cette molécule relativement volumineuse n'arrive pas à se répandre dans certains espaces fins intercellulaires. De plus, on peut toujours craindre que la dilution observée soit partiellement le fait d'une adsorption du soluté sur des éléments tissulaires.

Nous avons alors imaginé de mesurer l'eau extracellulaire d'un tissu isolé par l'étude de la cinétique de pénétration d'un soluté parfaitement diffusible : le compartiment extracellulaire va s'homogénéiser très vite avec la solution qui entoure le tissu; tandis que les cellules vont se saturer progressivement par diffusion. De sorte que la courbe exponentielle de l'absorption cellulaire en fonction du temps ne passera pas par l'origine du système des coordonnées,

(*) Séance du 15 février 1954.

mais prendra son départ sur l'axe vertical en un point déterminé par la dilution immédiate du milieu dans l'espace extracellulaire.

Aussitôt prélevés, les gastrocnémiens, d'un poids de 1 à 2 g, sont pesés, pour être rapidement mis dans un petit tube contenant une quantité pesée de solution de Ringer, dont on connaît le titre en soluté étranger. Le tube, fermé, est remis dans le thermostat, où il est constamment agité. Au bout de 15 minutes, le muscle est transporté dans un nouveau milieu. Un troisième séjour du même muscle dans un milieu renouvelé confirmera l'allure (exponentielle) de la saturation cellulaire. Les mesures faites, on détermine la teneur en matière sèche du muscle par dessiccation à 108° C.



La baisse de concentration constatée après chaque temps de pénétration, multipliée par le poids de la solution, donne la quantité de soluté pénétré dans le tissu La concentration calculée du soluté dans l'eau totale du muscle est rapportée à concentration extérieure, finale. Le quotient obtenu, C_t, est ensuite divisé par le coefficient de partage R du soluté (déterminé à l'équilibre de diffusion) entre l'eau (totale) du muscle et l'eau de la solution de Ringer, le rapport C_t/R indiquant le *degré de saturation*, *ds*, du tissu au temps *t* de la pénétration (*calcul approché*).

Le résultat du premier temps de pénétration totalise la somme de la saturation complète de l'eau extracellulaire et de la saturation partielle des cellules musculaires, tandis que les temps suivants dégagent la *vitesse de saturation*, *V*, des cellules tissulaires.

Les gastrocnémiens gonflent parfois un peu au contact du liquide de Ringer ; on élimine cette cause d'erreur en considérant l'eau de gonflement comme appartenant à la solution extérieure.

Nous avons ainsi pu vérifier que la pénétration des alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, glycol) dans le muscle gastrocnémien (*Rana esculenta*), en survie dans le liquide de Ringer (pH 7,2), obéit bien à la relation $\text{Log}\ 1/(1-ds) = Vt + V_0$, qui ne diffère de la formule classique de Collander que par le paramètre V_0.

Quel que soit le soluté diffusible, et sa rapidité de diffusion intracellulaire, les droites des vitesses spécifiques coupent par extrapolation l'axe des ordonnées à une valeur sensiblement égale à 0,06, correspondant à une fraction immédiate de la saturation égale à 0,13 :

$$\text{Log}\frac{1}{1-ds_0} = 0{,}06; \qquad \frac{1}{1-ds_0} = 1{,}15; \qquad ds_0 = 0{,}13 = \frac{E}{R}.$$

Le nombre 0,13 représente ici le quotient E/R, de la fraction extracellulaire (de l'eau totale du muscle) qui est à la concentration extérieure par le coefficient de partage R du soluté utilisé. Pour connaître E, il convient de multiplier 0,13 par 0,91, moyenne arithmétique des valeurs de R des quatre perméants étudiés (variant de 0,89 à 0,93, ces variations n'étant pas en mesure d'affecter d'une manière significative les résultats d'extrapolation pour ds_0). Le produit obtenu, égal à 0,118, signifie que *dans l'eau totale du muscle gastrocnémien de grenouille il y a* 11,8 % *d'eau extracellulaire*. Cette valeur est inférieure à celle que l'on obtient par la méthode classique à l'ion chlore (14 %), et supérieure à celle fournie par la dilution de l'inuline (8 %).

Notons, qu'au bout d'un temps de séjour de 60 mn environ du muscle dans la solution de Ringer (20°), les vitesses d'absorption, constantes jusqu'alors, augmentent pour les monoalcools et diminuent pour le glycol. Ces phénomènes retiennent actuellement toute notre attention.

ENDOCRINOLOGIE. — *Action de la testostérone sur le volume nucléaire dans la glande sous-maxillaire de la Souris.* Note (*) de M. **Victorio Valeri**, présentée par M. Robert Courrier.

La testostérone a une action excito-sécrétante sur la portion tubulaire de la glande sous-maxillaire de la Souris; elle augmente le diamètre des tubes sécréteurs [1], le volume des cellules et le nombre des grains de sécrétion [2]; elle y provoque une augmentation de sécrétion de l'amylase [3] et des protéases [4]. Nous avons mis à profit ces données pour vérifier

(*) Séance du 29 mars 1954.

(1) A. Lacassagne, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 227.

(2) A. Lacassagne, *C. R. Soc. Biol.*, 133, 1940, p. 180.

(3) J. Raynaud et P. Rebeyrotte, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 433 et 1061; 229, 1949, p. 84.

(4) L. C. U. Junqueira, A. Fajer, M. Rabinovitch et L. Frankenthal, *J. cell. and comp. Physiol.*, 34, 1949, p. 129.

si, conformément à certaines hypothèses ([5]), l'augmentation de volume du noyau peut être considéré comme un test d'hyperactivité sécrétoire.

Nous avons implanté à des souris mâles adultes, soit normales, soit castrées depuis 30 jours, 20 mg de propionate de testostérone en substance. Les animaux ont été sacrifiés après 8 jours, les glandes sous-maxillaires fixées au Helly, incluses à la paraffine, coupées à 15 μ et colorées au Feulgen, toutes ces opérations étant effectuées dans des conditions rigoureusement identiques. A partir de la moyenne de deux diamètres perpendiculaires, mesurés sur des dessins effectués à un grossissement de 3 350, on a calculé le volume des noyaux, comme s'ils étaient sphériques; en fait, certains noyaux sont des ellipsoïdes, mais il a été vérifié que l'erreur commise dans les cas les plus défavorables ne dépasse pas 8 %. Pour chaque animal, de 100 à 250 noyaux de la partie tubuleuse de la glande ont été mesurés. La première partie du tableau indique pour chaque animal la moyenne des volumes nucléaires exprimés en μ^3, l'erreur type de la moyenne et le nombre de noyaux mesurés. La deuxième partie indique les résultats de l'analyse de variance, effectuée suivant les techniques indiquées par G. W. Snedecor ([6]). L'analyse de variance préliminaire ayant démontré l'existence d'une interaction significative, l'analyse de variance définitive a été faite par la méthode des moyennes non pondérées de F. Yates ([7]), pour le cas d'un tableau 2 × 2.

Normaux.		Castrés.	
Non traités.	Testostérone.	Non traités.	Testostérone.
100,3 ± 2,4 (119)	126,6 ± 3,5 (103)	84,6 ± 3,0 (112)	127,2 ± 3,8 (94)
85,8 ± 2,7 (130)	115,5 ± 3,0 (103)	108,5 ± 3,1 (104)	106,3 ± 2,8 (119)
127,9 ± 3,5 (119)	116,5 ± 3,1 (128)	95,0 ± 1,9 (141)	131,1 ± 2,7 (253)
97,3 ± 2,2 (112)	125,5 ± 3,7 (101)	115,2 ± 2,9 (105)	116,7 ± 1,9 (222)
113,5 ± 2,5 (120)	–	98,7 ± 2,1 (126)	120,4 ± 3,2 (101)
86,0 ± 3,1 (101)	–	84,4 ± 2,9 (132)	–
102,2 (*)	120,7 (*)	97,0 (*)	121,5 (*)

(*) Moyennes pondérées.

Source de variation.	Somme de carrés.	Degrés de liberté.	Carré moyen.	F.
Testostérone	2 923,0	1	2 923,0	324,0
Castration	28,0	1	28,0	3,1
Interaction T × C	51,4	1	51,4	5,7
Erreur résiduelle	23 827,5	2 641	9,0	–

([5]) A. Benninghof, *Anat. Nachrichten*, 1, 1950, p. 50; J. Clavert, *Arch. Anat. microsc.*, 41, 1952, p. 209.

([6]) *Statistical Methods. The Iowa State Coll. Press.*, 4e édit., 1946.

([7]) *J. Agricult. Science*, 26, 1933, p. 301.

a. La valeur de F pour le facteur « traitement par la testostérone », très élevée et de beaucoup supérieure au seuil de probabilité 1 % (F 1 % = 6,6), indique une différence très hautement significative entre le volume nucléaire chez les animaux non traités et les animaux traités par la testostérone.

L'examen morphologique de nos préparations confirme les résultats obtenus par nos prédécesseurs, avec des doses et après des délais différents. Nous pouvons donc conclure que l'hyperactivité cellulaire observée par l'action de la testostérone aux doses utilisées peut être mise en relation avec une augmentation bien caractérisée du volume nucléaire.

b. La valeur F = 5,7 trouvée pour l'interaction testostérone × castration correspond à un seuil de signification statistique proche de la limite 1 % (F 5 % = 3,8; (F 1 % = 6,6). Ceci indique une différence statistiquement significative entre la réponse à la testostérone des animaux normaux et celle des animaux castrés. L'examen des données montre que les animaux castrés réagissent plus à la testostérone que les normaux; plus précisément, partant d'un niveau plus bas, ils atteignent un niveau pratiquement égal. Des analyses de variance pratiquées séparément pour les animaux non traités et traités par la testostérone montrent en effet : 1° que chez les animaux non traités, la castration cause une diminution légère, mais hautement significative du volume nucléaire (F = 10,48**, avec 1 et 1419 de liberté); 2° que chez les animaux traités par la testostérone, il n'y a plus de différence significative entre animaux normaux et castrés (F = 0,1, avec 1 et 1222 de liberté). Les données caryométriques concordent avec l'examen morphologique des préparations : chez les animaux non traités, le niveau sécrétoire est plus bas chez les castrés que chez les normaux, tandis que chez les animaux traités par la testostérone, le niveau sécrétoire, est égal dans les deux catégories. Le volume nucléaire, dans toutes ces expériences, varie donc bien parallèlement à l'activité sécrétoire.

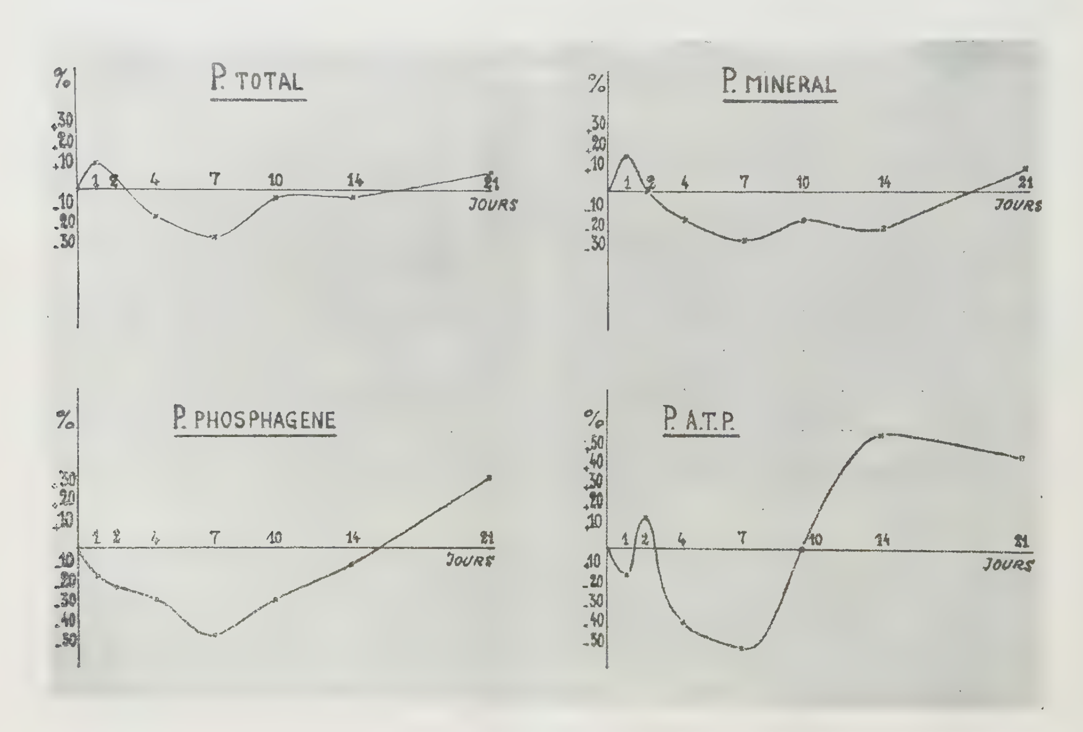
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action d'une dose unique de rayons* X *sur le phosphore minéral, le phosphagène, l'acide adénosinetriphosphorique* (*ATP*) *et le phosphore total acidosoluble de la peau chez le Rat blanc*. Note de MM. **Charles Gros**, **Paul Mandel** et **Jean Rodesch**, présentée par M. Maurice Javillier.

Sous l'effet de l'irradiation totale de Rats adultes par les rayons X, on observe entre le 2e et le 7e jour, une réduction considérable des composés phosphorés de la peau riches en énergie (ATP et phosphagène). Par la suite, on constate un retour à la normale, puis des valeurs supérieures aux taux initiaux au 21e jour. Il s'agit d'une action inhibitrice suivie d'un effet stimulant sur le catabolisme des glucides.

Divers travaux ont rapporté des modifications subies par les composés phos-

phorés acidosolubles de la rate ([1]), de la moelle osseuse ([2]) ou de bactéries entières ([3]) sous l'effet d'une irradiation totale par les rayons X. Nous avons examiné l'action des rayons X sur quelques fractions phosphorées acidosolubles de la peau, tissu le plus directement touché par l'irradiation. Une telle étude permet de saisir les modifications éventuelles du métabolisme intermédiaire des glucides de la peau, ainsi que le sort des composés phosphorés riches en énergie qui en résultent.

Nos essais ont porté sur 65 rats Wistar, de 150 à 250 g; 32 ont servi de témoins, les 33 autres ont subi une irradiation corporelle totale (dose : 700 r; tension : 180 kV; filtre : 1 Cu; distance foyer-rat : 50 cm; débit : 25 r/mn). Les animaux groupés en lots homogènes, du même sexe, issus d'une même portée et descendant de croisements répétés entre frères et sœurs à travers plusieurs générations, ont été examinés 24 h, 48 h, 4, 7, 10, 14 et 21 jours après l'irradiation. Les rats ont été sacrifiés par saignée aux périodes indiquées. La peau prélevée rapidement dans la région comprise entre les omoplates en haut et les crêtes iliaques en bas et limitée latéralement par la ligne axillaire a été congelée dans un mélange d'acétone et de neige carbonique. Un jour avant le sacrifice, la peau, qui devait être prélevée, a été rasée.



Les résultats de nos essais sont résumés dans les graphiques ci-dessus.

([1]) E. Maxwell et G. Ashwell, *Arch. of Biochem.*, 43, 1953, p. 389; C. Lutwak-Mann, *Biochem J.*, 49, 1951, p. 300; 52, 1952, p. 356.

([2]) C. Lutwak-Mann, *Biochem J.*, 49, 1951, p. 300; 52, 1952, p. 356.

([3]) D. Billen, B. L. Strehler, G. E. Stapleton et E. Brigham, *Arch. of Biochem*, 43, 1953, p. 1.

Nous y avons consigné les variations en pour-cent des valeurs par rapport aux témoins non irradiés. Il résulte de l'examen de ces graphiques que, pour ce qui est du *phosphore total*, après un accroissement léger dans les premières 48 h, on observe une baisse de sa valeur avec retour à la normale à partir du 10e jour. Un nombre légèrement supérieur à la normale a été noté au bout de 21 jours.

Le *phosphore minéral* subit un accroissement de l'ordre de 20 % en moyenne après 24 h, suivi d'une réduction qui oscille autour de 20 % également entre le 6e et le 14e jour, avec retour à la normale au 21e jour.

Le *phosphagène* accuse une baisse notable dans la période qui s'étale entre le 1er et le 13e jour après irradiation. Les valeurs les plus basses (— 40 %) étant enregistrées entre le 6e et le 7e jour. Il est curieux de noter un accroissement du phosphagène après le 14e jour qui s'accentue encore au 21e.

L'ATP, après une oscillation dans le sens négatif puis positif au cour des premières 48 h, accuse par la suite une diminution considérable, dont le maximum se situe au 7e jour. Cette réduction est suivie d'un accroissement notable à partir du 10e jour.

De l'ensemble de ces résultats se dégage la notion d'une chute importante des composés phosphorés riches en énergie (phosphagène et ATP) dans les premiers jours qui suivent l'irradiation. Ceci prouve, pensons nous, l'existence d'un trouble profond du catabolisme des glucides. A partir du 7e jour on assiste à un retour à la normale des taux de l'ATP d'abord, du phosphagène ensuite. Il est intéressant de noter qu'au 21e jour on enregistre des valeurs nettement supérieures à la normale. Pareil phénomène a déjà été observé en ce qui concerne l'acide ribonucléique et l'acide désoxyribonucléique de la rate (4) et de la moelle osseuse (5) après irradiation. Il semble ainsi que dans la période éloignée de l'irradiation on observe à la fois un effet stimulant sur la synthèse des acides nucléiques et le métabolisme glucidique.

Nous reviendrons ailleurs sur les variations concomitantes du métabolisme des glucides et de l'acide désoxyribonucléique tendant à montrer que les réductions observées des composés riches en énergie se retrouvent à l'échelle cellulaire et ne sont pas dues simplement à une destruction de tissu. Notons également qu'il convient de rechercher si le trouble du métabolisme énergétique consécutif à l'irradiation, n'est pas une des causes principales des lésions qu'entraînent les rayons X. C'est là un problème que nous étudions actuellement.

---

(4) Ch. M. Gros et P. Mandel, *J. Belg. de Radiol.*, 35, 1952, p. 357.

(5) Ch. M. Gros, P. Mandel, P. Métais et R. Voegtlin, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1685.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Formation de phosphorylcholine dans l'hydrolyse chimique des lécithines.* Note de M[me] **Marthe Diament**, présentée par M. Maurice Javillier.

La présence d'un ou plusieurs précurseurs hydrolysables de la choline dans les extraits de nombreux organes animaux et végétaux convenablement fixés, a été établie par E. Kahane et Jeanne Lévy (¹) qui les désignent par le terme de *choline hydrosoluble combinée* (CHC).

Parmi ces précurseurs, figure la glycérylphosphorylcholine (GPC) caractérisée par Contardi et Ercoli (²) comme terme intermédiaire de la dégradation de la lécithine par un extrait de germe de Riz ou d'Aspergillus Orizæ. Si la GPC est le constituant le plus fréquent et le plus abondant de la CHC, d'autres esters hydrosolubles et hydrolysables de la choline ont été caractérisés avec plus ou moins de certitude dans les extraits biologiques : esters sinapique, acétique, propionique, sulfurique, sphyngosinephosphorique. L'acide choline-phosphorique ou phosphorylcholine (PC), dont la présence a été établie par divers auteurs dans le foie, le sperme..., est difficilement hydrolysable et intervient dans le stock de choline dosée, d'une façon variable suivant les conditions d'hydrolyse. Cette substance est-elle préformée dans les tissus, ou se produit-elle aux dépens des phosphatidylcholines en cours de traitement? On sait déjà que la dégradation enzymatique de la lécithine par la lécithase C du Clostridium Welchii donne naissance à la PC (³). Nous avons constaté que l'hydrolyse chimique de la lécithine fait également apparaître de la PC.

Par action de la soude normale sur une solution méthanolique de lécithine d'œuf pure de Marguerite Faure (⁴), il se produit, en une heure, à la température du laboratoire, une hydrolyse qui fournit un mélange de GPC, de choline libre (CL) et de PC. La teneur en PC est calculée par la différence des dosages de choline après une hydrolyse barytique qui fournit la somme de GPC + CL et après une hydrolyse chlorhydrique prolongée pendant 8 jours qui correspond à la somme de GPC + CL + PC. J'ai fait des observations analogues sur la lécithine brute de Soja. Le rendement en PC atteint 16 %.

La PC, apparaissant au cours de l'hydrolyse alcaline des lécithines d'œuf et de soja, est caractérisée par sa résistance exceptionnelle en milieu alcalin et par la lenteur de son hydrolyse par les acides. Elle est pratiquement inattaquable à l'oxydation manganique en milieu fortement alcalin, mais fournit,

(¹) *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 2186.
(²) *Biochem. Z.*, 261, 1933, p. 275.
(³) Mac Farlane et Knight, *Biochem. J.*, 35, 1941, p. 884.
(⁴) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 32, 1950, p. 503.

non quantitativement, de la triméthylamine par oxydation persulfurique alcaline. Son comportement à la défécation ferrique est très caractéristique : elle est adsorbée à 75 % sur le précipité de défécation lorsque nous employons le sulfate ferrique et seulement à 20 % lorsque la défécation ferrique est effectuée en présence d'ions chlorhydriques. Cet ensemble de caractères correspond aux propriétés attribuées à la PC synthétique ([5]), ([6]), ([7]).

J'ai cependant identifié la PC ainsi formée d'une façon directe. Le mélange alcalin provenant de l'hydrolyse de lécithine d'œuf est traité rapidement par l'acide sulfurique. Cette action hydrolyse la GPC avec production de choline libre; la PC reste intacte. Celle-ci est précipitée par le perchlorure de fer, en milieu alcoolo-acétonique. Le ferrichlorure est identifié par l'analyse chimique : N/P = 1,12; N/PC = 1,01. Calculé pour la PC : N/P = 1,0; N/PC = 1,0. Le rendement de l'opération atteint à peine 10 %, mais il suffit pour la caractérisation de la PC.

Nous n'avons pas opéré sur d'autres lécithines isolées que celles de l'œuf et du soja. Par contre, nous avons recherché la PC dans les précipités de défécation ferrique de divers organes (ces précipités sont exempts de CL et de GPC). Nous les avons traités par l'acide sulfurique, en vue de dissoudre l'hydroxyde de fer et la PC éventuellement adsorbée, et nous avons soumis la solution obtenue à une hydrolyse acide prolongée, puis à la recherche de la choline. Le pancréas de Bœuf et les vésicules séminales de Rat fournissent un résultat négatif, ce qui montre qu'ils ne possèdent pas de PC préformée, et que leurs phosphatidylcholines ne donnent pas de PC au cours de l'hydrolyse acide qui accompagne nécessairement le traitement du précipité de défécation par l'acide sulfurique. Par contre, dans le cas du foie d'Agneau, le même traitement fournit jusqu'à 613 μg de PC (calculé en ion-choline) par gramme d'organe. Or, il ne s'agit pas de PC préformée, car les expériences sur un extrait non déféqué sont pratiquement négatives. Nous remarquons également la formation de PC sur les extraits déféqués de foie d'Agneau soumis à l'adsorption sur colonne de lévilite.

Ces observations montrent que, dans certains cas, la PC se forme facilement aux dépens d'esters plus complexes. Elles montrent également à quel point il faut être réservé dans l'interprétation de la présence de PC dans un extrait.

Enfin, nous croyons pouvoir répondre à cette question : la PC se forme-t-elle directement aux dépens des lécithines ou apparaît-elle après le stade de la GPC? La dégradation alcaline de GPC provenant de la lécithine de Soja nous montre la formation de PC dans les mêmes conditions où nous la voyons apparaître aux dépens des lécithines. Ceci nous conduit à compléter le schéma

---

([5]) E. BAER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1253.

([6]) J. COTTE et E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 151.

([7]) M. DIAMENT, *Thèse Doctorat ès Sciences*, Paris, 1954.

de Baer, en montrant que la GPC peut être hydrolysée suivant deux voies :

$$\text{Lécithines : Acides gras} + \text{GPC} \begin{cases} \nearrow \text{CL} + \text{acide glycérophosphorique} \\ \searrow \text{PC} + \text{glycérol} \end{cases}$$

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Attaque phosphorylante du glucose par un extrait enzymatique de* Clostridium Butyricum. II. *Hexokinase. Aldolase, triosephosphate isomerase et triose phosphate deshydrogénase.* Note (*) de M. **Raymond Gavard**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une précédente Note ([1]), j'ai montré qu'un extrait de *Cl. Butyricum* attaquait le glucose avec formation de dérivés phosphorylés qui, caractérisés et isolés par chromatographie sur papier et sur résine Dowex, sont : l'hexose diphosphate (HDP), le glucose 6-phosphate et le fructose 6-phosphate. La présente Note montre l'existence de quatre enzymes du schéma de Emmden Meyerhoff dans l'extrait de *Cl. Butyricum.*

1. *Hexokinase.* — L'extrait renferme une ou des hexokinases qui phosphorylent en présence d'adénosine triphosphate (ATP) : le glucose, le fructose, le mannose et le galactose. Rapports des activités pour une concentration d'extrait donnée : 100, 32, 75 et 32.

La glucokinase a un pH optimum de 6,7. Elle est partiellement inhibée par les ions PO_4^{---}. Son activité est donnée dans le tableau.

Le mélange réactionnel renferme : solution d'ATP, pH 7,6; 10 μM; glucose, 6 μM; tampon trishydroxyméthyl-aminométhane, 0,1 M; 20 μM; acide monoiodacétique, 2 μM; NaF, 18 μM; $MgCl_2$: 2 μM; N_3Na : 2 μM; extrait enzymatique : 0,2 cm^3 (0,7 mg d'N). Volume total : 0,9 ml. Durée 15 mn, $t = 37°$. Dosage du phosphore : 11 mn, hydrolysable (P_{11}, par C. H. Fiske et Y. Subarow ([2]). Nombres exprimés en μM : phosphore libre déduit) Glucose (G) dosé par N. Nelson ([3]).

	P_{11}.	ΔP_{11}.	G.	ΔG.	$\frac{\Delta G}{\Delta P}$.
Temps 0............	10 μM	-	6,1 μM	-	-
Temps 15'..........	5 »	5 μM	1,4 »	4,7 μM	0,95

ce qui correspond à l'équation

$$1 \text{ glucose} + 1 \text{ ATP} \rightarrow 1 \text{ glucose 6 phosphate} + 1 \text{ ADP} \quad \text{(I)}.$$

2. *Aldolase.* — la coupure de l'HDP selon l'équation

$$\text{HDP} \rightleftharpoons \text{aldéhyde-3-phosphoglycérique} + \text{dioxyacétone-phosphate} \quad \text{(II)}.$$

(*) Séance du 5 avril 1954.

([1]) R. Gavard, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1716.

([2]) *J. Biol. Chem.*, 81, 1929, p. 629.

([3]) *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 375.

est effectuée par une aldolase présente dans l'extrait et dont les propriétés sont identiques à l'aldolase, isolée par Bard et Gunsalus, de *Cl. Perfringens* ([4]). Dosage d'activité par phosphore alcali labile selon Meyerhoff ([5]) ou par la méthode colorimétrique de Sibley-Lehinger ([6]). pH optimum 7.6 même activité vis-à-vis de l'HDP isolé de la levure et de l'HDP isolé de *Cl. Butyricum*. Inhibition par les formateurs de complexe : α-α'-dipyridyl, orthophénantroline ou pyrophosphate par Fe^{+++}, Mn^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Zn^{+}. Enzyme « vieilli » réactivé par la cystéine, le Co^{++}, Fe^{++}.

Constante de Michaelis : 10^{-3} M. Les produits formés sont un mélange équimoléculaire d'aldéhyde-3-phosphoglycérique et de diaxyacétone-phosphate.

Le mélange réactionnel renferme : enzyme fractionné au SO_4Am_2 : 0,4 ml (1,4 mg de protéine), 32 μM d'HDP, pH 7,3; 112 μM hydrazine. Tampon trishydroxyméthylaminométhane, pH 7,3; 100 μM. Inhibiteurs et activateurs aux concentrations données. Durée de l'expérience : 3 mn $t = 38^{\circ}$. Volume, 2 ml. Dosage colorimétrique par J. A. Sibley et A. L. Lehninger ([6]) exprimé en μM de P alcali-labile formé au cours de l'expérience.

	0.	+ Fe^{++} 0,005 M.	+ Co^{++} 0,005 M.
Enzyme seul (E)	2,1	4,7	3,2
E + $\alpha\alpha'$ dipyridyl 0,005 M	0,7	4,3	1,8
E + Orthophénantroline 0,005 M	0,6	2	0,6
E + Pyrophosphate 0,01 M	1,1	5	2,5

Triosephosphate Isomérase. — Sa présence est montrée par dosage du P alcali-labile, avant et après oxydation par l'iode selon O. Meyerhoff ([7]) : dans une expérience, la diminution de l'alcali-labile après oxydation à l'iode est de 48 % en présence d'hydrazine, ce qui correspond à l'équation (II), alors qu'en l'absence de capteur cette diminution est insignifiante, ce qui prouve que les trioses sont sous forme de Dioxyacétone Phosphate.

Triosephosphate déshydrogénase. — Son étude est effectuée en suivant la réduction du diphosphosphopyridine nucléotide (DPN) en présence d'ester de Baer-Fischer ([8]) au spectrophotomètre de Beckman à 340 mμ (*fig.*). L'enzyme a une zone de pH optimum, comprise entre 8,2 et 9. Elle est activée par la cystéine et, dans une moindre mesure, par le glutathion. Elle est inhibée par l'acide monoiodacétique à la concentration de 3.10^{-4} M même en présence de réducteur. Constante de dissociation pour le DPN, 4.10^{-5} M.

Le mélange réactionnel de la cuve du spectrophotomètre renferme 0,2 cm³ d'enzyme; fractionné au sulfate d'ammonium (170 μg de protéine), tampon trishydroxyméthylaminométhane, 0,1 M, pH 8,3, 100 μg; arséniate de NH_4 :

([4]) R. C. Bard et I. C. Gunsalus, *J. of Bact.*, 59, 1950, p. 387.

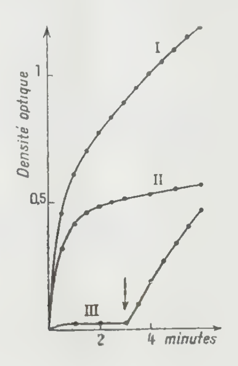
([5]) O. Meyerhoff et K. Lohmann, *Biochem. Z.*, 271, 1934, p. 89; 273, 1934, p. 413.

([6]) *J. Biol. Chem.*, 177, 1949, p. 859.

([7]) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 20, 1938, p. 1335.

([8]) Provenant du Professeur E. Baer.

18 μM. DPN à 80 % de pureté : 0.8 μM; ester de Baer Fischer renfermant 1,4 μM de *d*-aldéhyde-3-phosphoglycérique; $t = 22°$, volume, 3 ml, $d = 1$ cm;



courbe I : 20 μM de cystéine; courbe II : 20 μM de glutathion; courbe III : rien, puis 20 μM de cystéine à la flèche ↓.

Dans une prochaine publication, nous verrons comment la triosephosphate déshydrogénase est couplée avec certains enzymes du cycle des acides gras de Lynen.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Modifications biochimiques liées à la sporulation chez* Bacillus megatherium. Note (*) de Mlle **Regina Tinelli**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans une Note précédente (¹), j'ai montré que, lors d'une sporulation par carence en glucose, *Bacillus megatherium* subit les transformations suivantes :

diminution du poids de la matière sèche (65 % environ);

disparition totale du lipide β-hydroxybutyrique;

disparition partielle des polyosides (75 % environ);

augmentation des échanges respiratoires, montrant que les réserves disparues sont totalement métabolisées.

Depuis, j'ai observé que le polyoside des spores obtenues par carence de glucose (ou de nitrate) contient un acide uronique alors que celui des bacilles n'en contient pas. En outre, j'ai constaté que le dipicolinate de calcium, contenu dans les spores comme l'a montré J. F. Powell (²), n'apparaît au cours de la sporulation qu'au moment où les spores incluses se forment. A des concentrations différentes, j'ai retrouvé cette substance

(*) Séance du 5 avril 1954.

(¹) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 836.

(²) *Biochem. J.*, 54, 1953, p. 210-211.

aussi bien dans les spores formées par carence en glucose que dans celles formées par carence en nitrate.

J'ai alors recherché si ces modifications et la formation des spores sont, non seulement simultanées, mais encore liées intimement entre elles pour ne constituer, en fait, qu'un seul phénomène.

Dans ce but, j'ai comparé les modifications obtenues avec cette souche lors de la sporulation à celles observées, dans les mêmes conditions, avec une souche asporogène du même bacille.

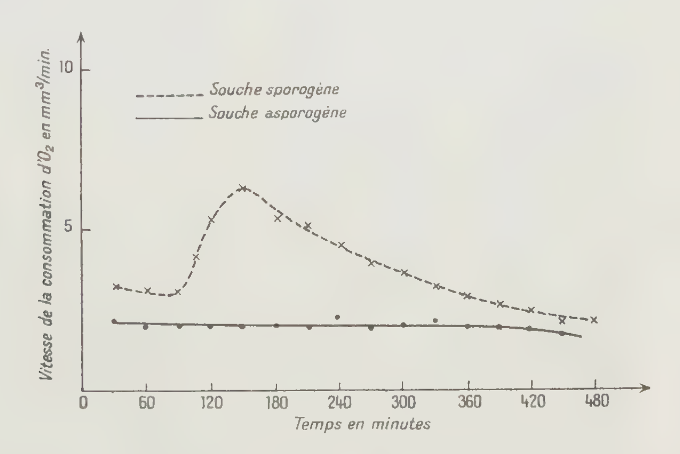
La composition de la souche de *B. megatherium* qui m'a servi dans les expériences antérieures est modifiée par 15 à 20 repiquages sur milieu minéral contenant du 2.3-butanediol comme seule source de carbone. Les bacilles obtenus ne contiennent pratiquement plus de lipide ni de polyosides [3]. J'ai alors constaté qu'ils ne sporulent plus et que, cultivés à nouveau sur milieu minéral glucosé, ils reprennent à peu près leur composition initiale, mais qu'ils demeurent asporogènes lorsque le milieu de culture est épuisé en glucose, ou lorsqu'ils sont remis dans un milieu minéral sans glucose ou sans nitrate.

Les bacilles récoltés 24 ou 40 h après leur remise en suspension dans un milieu minéral sans glucose subissent les modifications suivantes :

ils deviennent hyalins (aucune spore incluse ne s'est formée) et ils ne contiennent pas de dipicolinate de calcium;

la perte de poids sec atteint 20 à 30 % après 40 h, alors que pour la souche sporogène elle est de 65 % pendant le même temps;

le lipide disparaît partiellement (60 au lieu de 100 %), le polyoside également (50 au lieu de 75 %).



Ces substances disparues n'ont pas été totalement métabolisées comme dans le cas des bacilles sporogènes car, dans le milieu, on retrouve des

---

(3) J. P. Aubert, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1950.

produits de leur dégradation : acides volatils, substances réductrices, azote ammoniacal et organique. Enfin, la mesure des échanges respiratoires par la méthode de Warburg montre que ceux-ci ne subissent aucune augmentation (*fig.*).

Il y a donc ici une autolyse des bacilles très voisine de celle déjà décrite par M. Lemoigne ([4]).

Conclusion. — Dans le cas de la souche sporogène, la disparition du lipide, la diminution considérable des polyosides, la formation de dipicolinate de calcium qui se traduisent par une augmentation des échanges gazeux sont donc liées intimement au mécanisme de la sporulation. Ces phénomènes ne résultent pas d'une simple lyse comme dans le cas des bacilles asporogènes provenant de la même souche et ayant initialement la même composition chimique.

PHARMACOLOGIE. — *Mise en évidence chez l'animal entier de l'activité intestino-inhibitrice de la diéthylaminoéthoxy-8 hydroxy-5 méthyl-2 furo* (6.7.3'.4') *chromone*. Note de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Sachant d'une part que la khelline ou diméthoxy-5.8 méthyl-2 furo (6.7.3'.2') chromone, un principe actif des graines d'*Amni Visnaga* Lam. qui est pratiquement insoluble dans l'eau, manifeste chez l'animal entier une action intestino-inhibitrice marquée ([1]), d'autre part que la diéthylaminoéthoxy-8 hydroxy-5 méthyl-2 furo (6.7.3'.2') chromone, dérivé hydrosoluble de cette khelline, déprime le péristaltisme et abaisse le tonus de l'intestin en survie du Lapin ([2]), enfin que l'action d'une substance sur un organe *in situ* est souvent fort dissemblable de ses effets sur ce même organe isolé, nous nous sommes proposé de rechercher si le dérivé hydrosoluble de la khelline inhibe comme cette dernière le péristaltisme intestinal et, dans l'affirmative, d'évaluer comparativement cette activité chez les deux substances.

La méthode du ballon intrajéjunal — généralement attribuée à Bayliss et Starling ([3]) alors qu'elle a été utilisée 30 ans plus tôt par Legros et Onimus ([4]) — nous a permis de nous assurer que, tout comme la khelline dissoute dans un soluté aqueux d'uréthane (soluté qui aux doses injectées

---

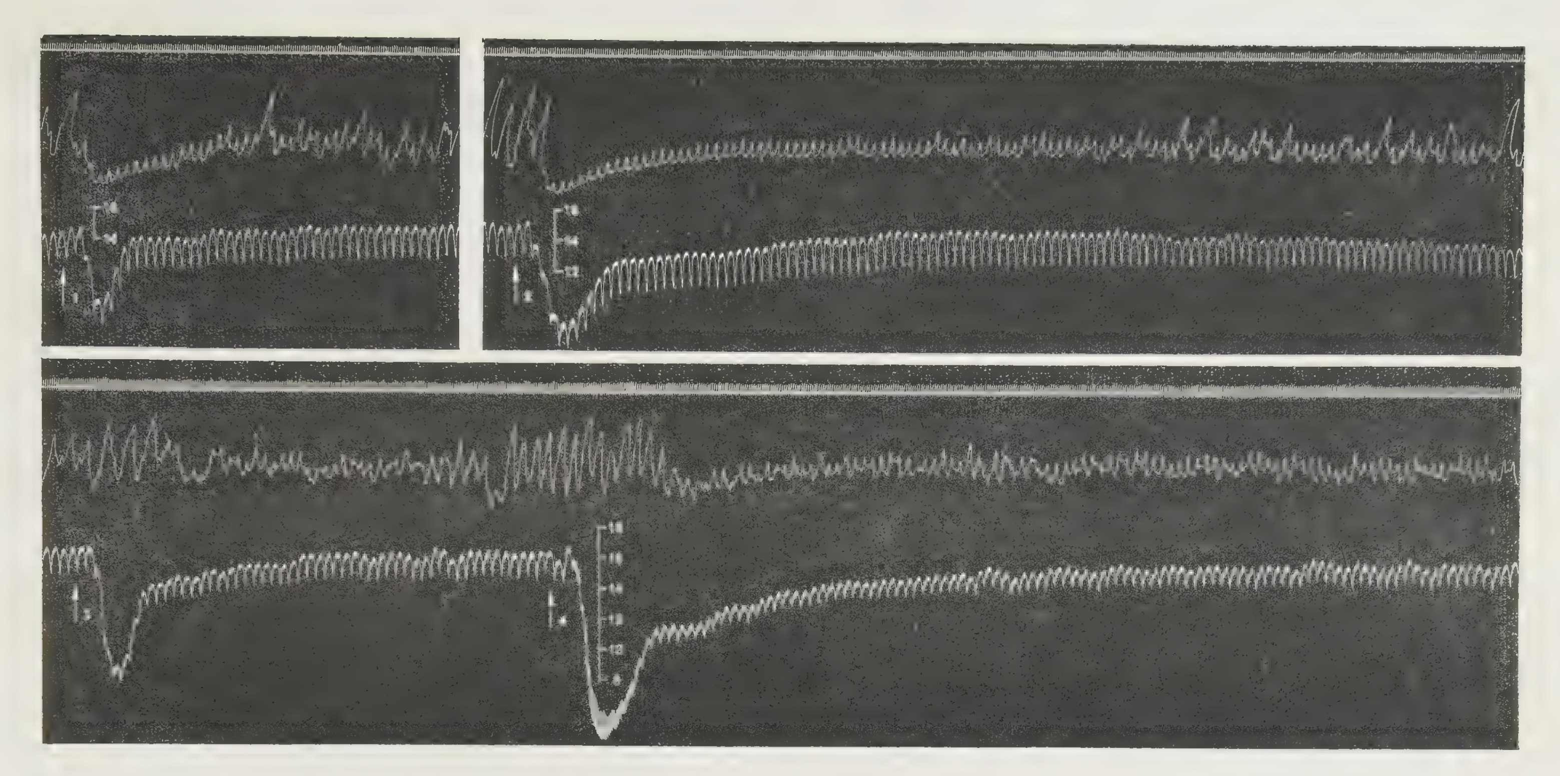
([4]) *Ann. Institut Pasteur*, 39, 1925, p. 144-173 et 41, 1927, p. 148-165.

([1]) G. von Anrep, G. S. Barsoum et M. R. Kenawy, *J. pharm. a. pharmacol.*, 1, 1949, p. 170-171, *fig.* 4.

([2]) J. P. Fourneau, *Ann. pharm. franç.*, 11, 1953, p. 685.

([3]) *J. Physiology*, 20, 1899, p. 99 et suiv.

([4]) *J. anat. et physiol.*, 6, 1869, p. 33-66.



1re et 4e lignes : temps en secondes; 2e et 5e lignes : contractions de la musculature circulaire de l'intestin grêle enregistrées par la méthode du ballon; 3e et 6e lignes : variations de la pression carotidienne enregistrées au moyen du manomètre à mercure. *En haut* : chien ratier à poils ras, de 8 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg), soumis à la respiration artificielle et ayant ses vagues intacts. On a injecté dans la saphène en 1 : 5 cm³; en 2 : 10 cm³ d'une solution de 80 mg de khelline dans 20 cm³, d'un soluté aqueux à 15 % d'uréthane. *En bas* : chien ratier à poils ras, de 12 kg, anesthésié par le chloralose (14 cg/kg) soumis à la respiration artificielle et ayant ses vagues intacts. On a injecté dans la saphène en 3 : 30 mg; en 4 : 60 mg du dérivé hydrosoluble de la khelline dissous à raison de 5 mg/cm³ de soluté physiologique de chlorure de sodium.

ne nous a pas montré d'action intestinale propre), son dérivé hydrosoluble dissous dans le soluté physiologique de chlorure de sodium est doué d'une forte activité intestino-inhibitrice. Mais, bien que cette méthode — tant dans ces essais que dans d'autres antérieurs — se soit montrée supérieure à celles qui enregistrent les contractions de la musculature longitudinale de l'intestin soit par l'appareil de Jackson (5), soit suivant notre technique (6), elle n'a pu que difficilement permettre une comparaison quantitative de l'action intestino-inhibitrice des deux substances, tant, pour des doses égales, l'intensité et la durée de cette activité se montrent variables. C'est pourquoi nous avons été amené à comparer les effets intestino-inhibiteurs maximaux que des doses égales des deux substances ont produits dans nos essais. Les tracés qui illustrent cette Note montrent que les deux substances inhibent le péristaltisme intestinal, à la dose de 2,5 mg/kg, pendant une durée d'environ 2,45 mn, à celle de 5 mg/kg, pendant un temps si long que nous n'avons pu fixer le terme du rétablissement total de ce péristaltisme. Nous devons toutefois noter que l'action intestino-inhibitrice du dérivé hydrosoluble de la khelline se manifeste un peu plus longtemps après l'injection et de façon moins totale que celle de la khelline, se traduisant ainsi par un freinage moins brutal des contractions de l'intestin.

CHIMIE PHARMACOLOGIQUE. — *Synthèse et propriétés pharmacologiques d'isostères arsonium de composés ammonium quaternaires aryliques.* Note de M. **Louis Peyron**, Mlle **France Depierre** et M. **Joseph Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Préparation de quelques composés aryliques arsoniun quaternaires, isostères de dérivés ammonium quaternaires intéressants pour leurs actions pharmacologiques.

Étant donnée l'importance pharmacologique et thérapeutique de certains de leurs isostères à fonction ammonium quaternaire, il nous a semblé intéressant de synthétiser et d'étudier les iodométhylates de diverses arsines : diméthylphénylarsine, diméthyl (amino-3-phényl) arsine, diméthyl (hydroxy-3-phényl) arsine, et de tenter d'obtenir l'iodométhylate de diméthyl (diméthylcarbamyloxy-3) phénylarsine. On peut quaterniser la fonction arsine après ou avant la création des fonctions nitrée, aminée, hydroxylée ou diméthylcarbamyloxylée. Dans le premier cas, il faut utiliser des diméthyl-aryl arsines peu ou pas connues, toxiques et d'odeur nauséabonde. Le deuxième procédé, plus long, permet cependant de travailler avec des composés bien cristallisés, maniables et mieux connus.

(5) D. E. Jackson, *J. labor. a. clin. med.*, 3, 1917, p. 63-68.
(6) Raymond-Hamet, *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 134.

I. *Iodure de triméthylphénylarsonium* ([1]). — Rendement à partir de l'aniline : 33,5 %.

II. *Iodure de triméthyl (amino-3-phényl) arsonium.* — Préparé par réduction ([2]) du dérivé nitré correspondant ; l'iodure de triméthyl (nitro-3-phényl) arsonium ayant lui-même été obtenu : *a.* en nitrant le nitrate de triméthylphénylarsonium ([2]). Rendement à partir de I 37,4 %. *b.* ou en quaternisant la diméthyl-nitro-3-phénylarsine, que l'on prépare comme suit : ajouter goutte à goutte 26,8 g (0,1 mol) de nitro-3 phényldichlorarsine ([3]) dans une solution éthérée d'iodure de méthylmagnésium (0,3 mol ICH_3, 0,3 mol Mg). Réaction vive. Après un repos de quelques heures, verser dans une solution chlorhydrique diluée glacée. La couche éthérée est lavée au moyen de soude à 20 %, puis d'eau. Sécher sur soude en pastilles et chasser l'éther sous vide. Pour obtenir l'iodure de triméthyl-nitro-3-phénylarsonium, traiter l'huile résiduaire par 15 g d'iodure de méthyle au sein de 50 cm³ d'éthanol ; chauffer légèrement au bain-marie ; laisser refroidir à la glacière, puis faire recristalliser dans l'eau en présence de noir végétal. F 285° (dec.) 15,2 g (rendement à partir de la nitro-dichlorarsine 42 %.

III. *Iodure de triméthyl (hydroxy-3-phényl) arsonium.* — F 208-211° ([2]).

IV. *Essai de préparation de l'iodure de triméthyl (diméthylcarbamyloxy-3-phényl) arsonium.* — Nous avons tenté de faire réagir le chlorure de diméthylcarbamyle sur : 1° l'iodure de triméthyl (hydroxy-3-phényl) arsonium : après 10 h d'ébulition à reflux dans le toluène on récupère 92 % d'iodure. 2° le chlorure correspondant : après 8 h de chauffage dans la pyridine il n'y a aucune trace de condensation. 3° l'hydroxyde correspondant : on prépare le phénate de l'hydroxyde d'arsonium et l'on chauffe 2 h au sein de l'éthanol : on n'obtient que du phénol, probablement à cause de l'instabilité à la chaleur de la base arsonium.

		Influences :			
		a. de l'introduction (en 3) dans l'iodure de phényltriméthylarsonium d'une fonction :		*b.* du remplacement de l'atome de N par un atome de As pour les iodures :	
Activités.		NH_2.	OH.	de phényltriméthylarsonium.	d'hydroxy-3 phényltriméthylarsonium.
block cardiaque (1°)	chien.	1	1	20	0,1 0,4
hypertension	i. v...	1/2	1/2	0,1	0,5
act. curariforme	chat..	0,16	1	0,2	1
act. décurarisante (2°)	i. v...	0,3	10	1	< 1

([1]) Michaëlis, *Link Ann.*, 207, 1881, p. 205

([2]) F. Blicke, S. Safir, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1493.

([3]) F. Blicke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 2945.

Sont prises comme unités *a* l'activité de l'iodure de phényl-triméthylarsonium, *b* celle du dérivé ammonium correspondant : 1° Ce block est aboli, aux doses étudiées, par section des nerfs vagues. 2° antagonisme vis-à-vis d'une dose curarisante de Flaxedil (préparation sciatique gastrocnémien).

L'iodure de phényltriméthylarsonium possède des propriétés nicotiniques curariformes et décurarisantes nettes mais modérées. L'introduction (en position 3) d'une fonction NH_2 dans cette molécule accroît les activités nicotiniques, mais diminue considérablement les propriétés curariformes et décurarisantes ; par contre l'introduction, dans la même position, d'une fonction OH conduit à un accroissement de ces activités, celui de l'activité curariforme étant cependant douteux. Ces influences de l'introduction de la fonction OH sont opposées à celles qui avaient été observées pour l'iodure d'hydroxy-3 phényltriméthylammonium ([4]), ([5]) sauf dans le cas du pouvoir décurarisant qui est chaque fois fortement accru ; les deux composés hydroxylés sensibilisent les actions cardiovasculaires de l'acétylcholine. La substitution d'une fonction arsonium à la fonction ammonium entraîne une diminution de toutes les activités étudiées, à l'exception précisément des pouvoirs décurarisants.

De ces observations se dégagent ; 1° l'intérêt de l'iodure d'hydroxy-3 phényltriméthylarsonium dont les actions nicotiniques sont inférieures à celles de son isostère ammonium pour un pouvoir décurarisant au moins égal 2° la confirmation des observations de P. Holton et H. R. Ing ([6]) sur l'influence défavorable du remplacement d'un atome d'azote par un atome d'arsenic pour *certaines* propriétés. Toutefois les conclusions de cet auteur ne s'appliquent pas au pouvoir décurarisant qui, dans les cas étudiés, est plutôt accru par l'augmentation des dimensions du groupe cationique.

IMMUNOCHIMIE. — *Application des méthodes immuno-chimiques au dosage des gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien.* Note ([*]) de MM. **Pierre Burtin**, et **Jean-Jacques Pocidalo**, présentée par M. Georges Guillain.

Nous avons entrepris l'étude quantitative des gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien et leurs modifications possibles dans les affections méningées ou nerveuses, par une méthode immunochimique.

Le principe utilisé est le fait qu'un immunsérum mélangé à l'antigène correspondant précipite si sa teneur en anticorps est suffisante.

([4]) W. F. Riker, Jr, *Pharmacol. Rev.*, 5, 1953, p. 1.

([5]) F. Depierre et A. Funke, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2242.

([6]) *Brit. J. Pharmacol*, 4, 1949, p. 190.

([*]) Séance du 5 avril 1954.

Du point de vue quantitatif (¹), si l'on ajoute à un volume constant d'immunsérum des quantités croissantes d'antigène, les précipités augmentent d'abord rapidement, puis lentement, passent par un maximum pour décroître ensuite. Le précipité est dosable par sa teneur en azote; cette méthode a déjà été utilisée par Kabat (²) pour doser l'albumine et les gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien.

Afin de mettre au point une méthode pratique et rapide, nous avons dosé par leur opacité les précipités obtenus par le mélange d'un sérum de lapin antigammaglobulines humaines, et de liquides céphalo-rachidiens.

Nous nous sommes tout d'abord assurés que plusieurs conditions étaient remplies, justifiant la validité du dosage.

a. L'identité des gammaglobulines du liquide céphalo-rachidien et du sérum humain, qui ont servi à la préparation des immunsérums. Elle avait déjà été affirmée par Kabat (³) sur des données électrophorétiques. Nous l'avons vérifiée par la technique immunochimique d'Ouchterlony (⁴). Dans cette méthode, on fait diffuser, dans une couche de gélose coulée dans une boite de Pétri, anticorps et antigène l'un à la rencontre de l'autre. Si l'on dispose de trois réservoirs, l'un pour l'immunsérum, les deux autres pour les antigènes, l'un connu, l'autre à étudier, les traits de précipitation se raccordent, de manière à donner un arc parfaitement dessiné, si ces deux antigènes sont identiques. Nous avons trouvé dans tous les cas étudiés l'identité recherchée, et nous nous croyons en droit de généraliser ces résultats.

b. L'homogénéité des gammaglobulines est indispensable pour pouvoir utiliser la courbe de précipitation précédemment décrite, qui n'est valable que pour les substances pures. Si cette notion va à l'encontre des données de l'électrophorèse (qui distingue γ_1 et γ_2 globulines), elle semble probable du point de vue immunochimique (⁵).

c. La pureté des immunsérums est difficile à obtenir, car il n'est pas aisé pour leur préparation d'avoir des gammaglobulines pures. En fait, les sérums que nous avons utilisés ne contiennent qu'une quantité si minime d'impuretés qu'il ne nous a pas paru nécessaire de chercher à les éliminer.

La technique consiste à mélanger le liquide céphalo-rachidien représentant l'antigène et un immunsérum de lapin préparé avec des gammaglobulines humaines, puis à mesurer l'opacité obtenue après une incubation de 10 mn à 20°. Une courbe étalon est établie avec des quantités précises d'une solution de gammaglobulines préalablement dosée. Pour la détermination de l'opacité,

---

(¹) Heidelberger et coll., *J. Exp. Méd.*, 58, 1933, p. 137.

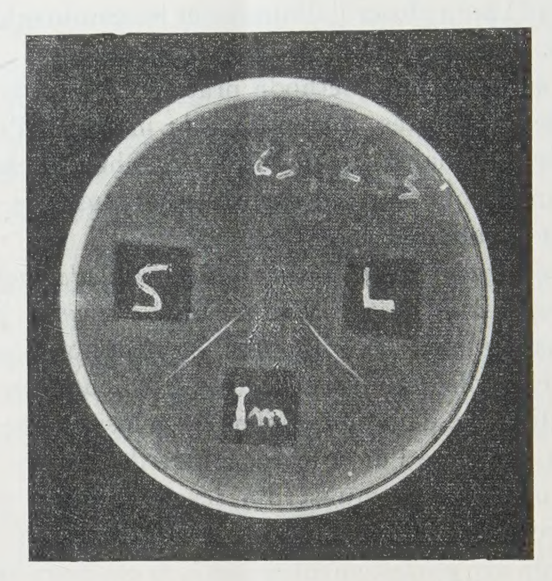
(²) Kabat et coll., *Amer. J. Med.*, 4, 1948, p. 653.

(³) *Arch. Neur. and Psych.*, 49, 1943, p. 481.

(⁴) *Arkiv. for Kemi*, 26, B, n° 14, 1948.

(⁵) Jager et coll., *J. Biol. Chim.*, 176, 1948, p. 1177.

nous avons utilisé l'électrocolorimètre de Bonet-Maury et le photomètre tricellules de Jobin et Yvon, la technique variant selon l'appareil. L'appareil de Bonet-Maury a été utilisé en absorption, donnant une courbe d'opacité linéaire. Le photomètre Jobin et Yvon a été utilisé en diffusion, la courbe de



Comparaison des gammaglobulines sériques et d'un liquide céphalo-rachidien.
Im : Immunsérum anti-gammaglobulines humaines; S : gammaglobulines sériques;
L : Liquide céphalo-rachidien à étudier.

néphélémétrie est asymptotique. La quantité de liquide céphalo-rachidien utilisée est de 0,5 à 0,75 cm^3, moindre lorsque le taux des protéines est élevé. La précision des mesures dépend avant tout de la photométrie. Il est nécessaire de toujours faire un témoin avec une quantité connue de gammaglobulines. L'erreur sur les résultats est de $\pm$ 7 à 8 %. La précision des mesures n'est sans doute pas excellente, mais comme les variations physiologiques sont considérables, la méthode garde toute sa valeur.

Nos résultats portent à ce jour sur 100 liquides céphalo-rachidiens pour lesquels furent notés systématiquement le taux de protéines totales, le nombre des cellules, et, s'il y a lieu, les modifications des réactions de Bordet-Wassermann et du benjoin colloïdal. Ils nous permettent d'affirmer que les liquides céphalo-rachidiens normaux contiennent de 20 à 40 µg/ml. Nous considérons comme subnormaux les nombres de 40 50 µg, anormaux ceux dépassant 50 µg.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16 h 20 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1954.

Collection des travaux de l'Académie internationale d'histoire des sciences. N° 8. *Actes* du VII[e] Congrès international d'histoire des sciences, Jérusalem, 4-12 août 1953. Paris, Hermann et C°, s. d.; 1 vol. 23,5 cm.

Protectorat de la République française au Maroc. Gouvernement chérifien. Direction de l'agriculture et des forêts. Division de l'agriculture et de l'élevage. *Étude des sols du périmètre irrigable des Beni Amer-Beni Moussa.* Rabat, Service de la recherche agronomique et de l'expérimentation agricole, 1953; 1 vol. 24 cm.

Syndicat général de l'optique et des instruments de précision. Annuaire 1954. Paris, S.G.O.I.P., 1954; 1 vol. 24,5 cm.

Animaux protégés au Congo belge, par S. Frechkop, en collaboration avec G. de Witte, Jean-Paul Harroy et E. Hubert. Version remaniée de l'édition de 1941 revue et mise à jour par G. Nuyten, avec introduction de V. Van Straelen. Quatrième édition. Bruxelles, Institut des Parcs nationaux du Congo belge, 1953; 1 vol. 27 cm.

Institut des parcs nationaux du Congo belge. Mission G. F. de Witte, 1946-1949. Fasc. 11, 1953 : *Oniticellini* (Coleoptera Lamellicornia), par André Janssens. Fasc. 20, 1954 : *Mantidea und Pseudophyllinæ*, von Max Beier. Fasc. 21 1953 : *Turbellaria tricladida*, by Ernesto Marcus. Fasc. 22, 1953 : *Araneæ-Orthognatha* (Arachnoidæ), von Carl Fr. Rœwer. Bruxelles; 4 fasc. 28 cm.

Id. (1933-1935). Fasc. 81, 1954 : *Genres actia Robineau-Desvoidy et Voisins* (Diptera Brachycera Colyptratæ), par Louis P. Mesnil. Bruxelles; 1 fasc. 28 cm.

L'astronomie au jour le jour. Trente-sept causeries radiophoniques faites au Poste national, par Paul Couderc, Jean-Claude Pecker et Evry Schatzmann. Paris, Gauthier-Villars, 1954; 1 vol. 24 cm.

L'énumération transfinie, par Arnaud Denjoy. Livre II. *L'arithmétisation du transfini.* Première partie. *Les permutations spéciales.* Deuxième partie. *Les suites canoniques.* Paris, Gauthier-Villars, 1952; 2 vol. 25 cm.

Aperçus de l'électronique française, par Robert A. Mallet. Préface de Louis Leprince-Ringuet. Paris, Crédit de l'Ouest, 1953; 1 fasc. 27,5 cm.

Table 902, publiée avec le concours du Service hydrographique de la Marine. Première partie. *Azimuts du soleil, de la lune et des étoiles de déclinaison inférieure à* 30° *entre les parallèles de* 70° *Sud à* 70° *Nord de* 10 *en* 10 *minutes de temps.* Paris, Éditions maritimes et coloniales, 1953; 1 vol. 30 cm.

Concerning the Euler Line of a Triangle, by Victor Thébault, in *The american mathematical monthly*. Vol. LIV, n° 8, 1947; 1 fasc. 25 cm.

Recreational mathematics. Recreational geometry, by Victor Thébault. *The area of a triangle as a function of its sides*, in *Scripta mathematica.* Vol. XVIII, 1952, n° 2. New-York, Yeshiva University; 1 fasc. 25 cm.

Extraits de *Mathesis*. T. LXI, 1952. N°s 1 et 2 : *Questions d'arithmétique*. N°s 3 et 4 : *Sur des relations d'aires et de volumes*. N°s 5 et 6 : *A propos du tranchet d'Archimède*. N°s 7, 8, 9, et 10 : *Sur le point de Monge d'un tétraèdre*, par VICTOR THÉBAULT. T. LXII. 1953; N°s 1 et 2 : *Questions d'arithmétique*. N°s 3, 4, et 5 : *Curiosités arithmétiques* N°s 6 et 7 : *Sur la géométrie du tétraèdre*, par VICTOR THÉBAULT. Gembloux, Jules Duculot, et Paris, Gauthier-Villars; 7 fasc. 25 cm.

Auguste Laurent et J.-B. Dumas d'après une correspondance inédite, par JEAN JACQUES, in *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*. Paris, Presses universitaires de France, s. d.; 1 fasc. 24 cm.

Dominique Villars, médecin et botaniste dauphinois (1745-1814), par JULES OFFNER. Grenoble, Imprimerie F. Eymond et ses Fils, 1954; 1 fasc. 22,5 cm.

Studies on renal colic and its treatment by posterior spanchnic block, by LARS RISHOLM, in *Acta chirurgica scandinavica*, supp. 184. Uppsala, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB, 1954; 1 fasc. 24 cm.

Encyclopédie mycologique. XXIII. *Les champignons*, par FERNAND MOREAU. T. II, 1954. XXV. *Les genres Sordaria et pleurage. Leurs affinités systématiques*, par CLAUDE MOREAU. Paris, Paul Lechevalier, 1953 et 1954; 2 vol. 25 cm.

Insecticides and colonial agricultural development, by THOMAS WALLACE and J. T. MARTIN. London, Butterworths scientific publications, 1954; 1 vol. 25,5 cm.

Union internationale de physique pure et appliquée. *Circulaire d'information générale, mars* 1954. *Rapport du Secrétaire général, février* 1954; 2 exempl. 27 cm.

Comité français de physique. *Procès-verbal* succinct de la réunion du 25 février 1954; 2 exempl. 27 cm.

Moçambique. Documentário trimestral, nº 75, 1953. *O problema da conservaçao do solo e da agua na Africa do sul*, por A. J. DA SILVA TEIXCIRA. Imprensa nacional de Moçambique, 1953; 1 vol. 29 cm.

Médecins biologistes èt chirurgiens, par LÉON BINET. Paris, SEGER, 1954; 1 vol. 19 cm.

Annuaire astronomique et météorologique Camille Flammarion, publié par l'OBSERVATOIRE DE JUVISY. Paris, Flammarion, 1954; 1 vol. 18 cm.

Istituto di geodesia, tipografia e fotogrammetria del politecnico di Milano. *Miscellanea geodetica, topografica e fotogrammetrica di vari autori*. Milano, Biblioteca centrale del politecnico di Milano; 6 fasc. : Vol. I à III, 24 cm; Vol. IV, 25 cm; Vol. V, 27,5 cm; Vol. VI, 30 cm.

Le magnétisme, par PIERRE WEISS et GABRIEL FOËX. Paris, Armand Colin, 1951; 1 vol. 16,5 cm.

Étude de l'aimantation des corps ferromagnétiques au-dessus du point de Curie, par PIERRE WEISS et GABRIEL FOËX, in *Archives des sciences physiques et naturelles*, 116e année, 4e période. T. XXXI. Genève, Bureau des Archives, 1911; 1 fasc. 23 cm.

Recherches sur le paramagnétisme, par GABRIEL FOËX. *Thèse*. Paris, Masson et Cie, 1921; 1 fasc. 22,5 cm.

(*A suivre.*)

